



Pro gradu -tutkielma  
Maantiede  
Luonnonmaantiede

YMPÄRISTÖMUUTTUIJEN VAIKUTUS KAUPUNKIVESIEN LIUKOISIIN  
METALLIPITOISUUKSIIN

Riikka Saarinen

2015

Ohjaaja: Olli Ruth

HELSINGIN YLIOPISTO  
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA  
GEOTIETEIDEN JA MAANTIETEEN LAITOS  
MAANTIEDE

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)  
00014 Helsingin yliopisto

Tiedekunta - Fakultet - Faculty <b>Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta</b>		Laitos - Institution – Department <b>Geotieteiden ja maantieteen laitos</b>	
Tekijä - Författare – Author <b>Riikka Saarinen</b>			
Työn nimi - Arbetets titel - Title <b>Ympäristömuuttujien vaikutus kaupunkivesien liukoisiin metallipitoisuuksiin</b>			
Oppiaine - Läroämne – Subject <b>Maantiede</b>			
Työn laji - Arbetets art - Level <b>Pro gradu -tutkielma</b>		Aika - Datum - Month and year <b>Marraskuu 2015</b>	Sivumäärä - Sidoantal - Number of pages <b>88 s.</b>
<p>Tiivistelmä - Referat – Abstract</p> <p>Urbanisaatio on heikentänyt vedenlaatua kaupungeissa ja lisännyt metallien määrää kaupunkivesissä. Metallit eivät alkuaineina hajoa vedessä ja suurina määrinä ne ovat tyypillisesti vahingollisia eliöille. Erityisesti liukoiset metallit on todettu haitallisiksi, sillä ne ovat suoraan eliöiden käytettävissä. Aiempien tutkimusten mukaan maankäyttömuodot vaikuttavat metallipitoisuuksiin kaupunkivesissä, mutta vaikutukset ovat vaihdelleet tutkimuksesta toiseen. Asukastiheyden vaikutusta metallipitoisuuksiin on tutkittu vähän, mutta suuren asukastiheyden on todettu heikentävän vedenlaatua valuma-alueilla. Tämän vaikutuksen vuoksi asukastiheyden voisi olettaa nostavan metallipitoisuuksia. Suurimmat metallipitoisuudet on tyypillisesti löydetty valuma-alueilta, joilla on suuria osuuksia läpäisemättömiä pintoja (TIA). Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, miten erilaiset maankäyttömuodot, läpäisemätön pinta, asukastiheys ja vedenlaadun muuttujat vaikuttavat liukoisten metallien pitoisuuksiin Helsingin seudulla.</p> <p>Tutkimuksessa kerättiin vesinäytteet 68 valuma-alueelta elokuussa 2013 ja samalla mitattiin pH, happipitoisuus ja sähkönjohtokyky. Vesinäytteistä analysoitiin liukoisten metallien osuudet alumiinista, vanadiinista, kromista, mangaanista, raudasta, nikkelistä, kuparista, sinkistä, arseenista, kadmiumista, tinasta ja lyijystä sekä kiintoainepitoisuudet. Valuma-alueiden maankäyttömuodot määritettiin SYKE:n CORINE-aineistosta, asukastiheydet HSY:n SeutuCD'13-aineistosta sekä Kirkkonummen valuma-alueen osalta Masi Mailammin Pro gradusta ja läpäisemättömän pinnan osuudet EEA:n Imperviousness 2012 -aineistosta ArcGIS-ohjelmiston työkaluilla. Ympäristömuuttujien suhteita metallipitoisuuksiin tutkittiin R-ohjelmalla Spearmanin korrelaation, yleistettyjen lineaaristen mallien (GLM) sekä hierarkkisen osituksen avulla.</p> <p>Tutkimuksen perusteella eri maankäyttömuodot vaikuttivat eri tavoin yksittäisten metallien pitoisuuksiin. Urbanit maankäyttömuodot nostivat kuparin pitoisuuksia, joten kupari vaikuttaa hyvältä indikaattorimetallilta ihmistoiminnalle. Alumiini käyttäytyi päinvastoin vähentyen ihmistoiminnan alueilla ja lisääntyen metsissä. Läpäisemätön pinta ja asukastiheys vaikuttivat vanadiini- ja kuparipitoisuuksiin positiivisella vasteella, kun taas nikkeliin sekä lyijyyn pitoisuuksia vähentäen. TIA:n avulla voisi siis ennustaa kyseisten metallien pitoisuuksia vesissä tällä tutkimusalueella. Asukastiheyden vaikutukset yksittäisten metallien pitoisuuksiin ovat kokonaan uutta tietoa, joten ne voivat toimia pohjana tuleville tutkimuksille.</p> <p>Eri ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset vaihtelivat metalleittain: vedenlaatumuuttujat vaikuttivat suhteellisesti enemmän mangaaniin, rautaan, sinkkiin ja lyijyyn, kun taas urbanit tekijät vanadiiniin, kromiin, kupariin ja kadmiumiin. Metsien osuus on suhteellisesti suurimpana tekijänä alumiinipitoisuuksissa, mutta mikään tekijä ei erottunut muita suuremmalla osuudella nikkelipitoisuuksien vaihtelun selittäjinä. Tulevissa tutkimuksissa otoskokoa tulisi suurentaa mallinnuksen parantamiseksi sekä ajallista kattavuutta parantaa tekemällä useampi näytteenottokierros. Kokonaiskuormituksen selvittämiseksi metallianalyysiin olisi hyvä lisätä kokonaispitoisuuksien määrittäminen eli ottaa huomioon partikkeleihin sitoutunut vesien metallipitoisuus.</p>			
Avainsanat – Nyckelord - Keywords <b>Liukoiset metallipitoisuudet, kaupunkivesi, GLM, hierarkkinen ositus, asukastiheys, TIA, maankäyttö</b>			
Säilytyspaikka - Förvaringsställe - Where deposited <b>Helsingin yliopisto, Kumpulan tiedekirjasto</b>			
Muita tietoja - Övriga uppgifter - Additional information			

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta - Fakultet - Faculty Faculty of Science		Laitos - Institution – Department Department of Geosciences and Geography	
Tekijä - Författare – Author Riikka Saarinen			
Työn nimi - Arbetets titel - Title Influence of environmental variables on concentration of dissolved metals in urban waters			
Oppiaine - Läroämne – Subject Geography			
Työn laji - Arbetets art - Level Master's thesis		Aika - Datum - Month and year November 2015	Sivumäärä - Sidoantal - Number of pages 88 p.
<p>Tiivistelmä - Referat – Abstract</p> <p>Urbanization has impaired water quality and increased the quantity of metals in urban waters. As metals are elements, they are indissoluble in waters, and typically they are toxic in great quantities. Especially dissolved metals are dangerous for life forms because of their bioavailability. Earlier studies has shown that land use types alter metal concentrations in water, but the observed effects differ between studies. The effects of the population density on metal concentrations have not been researched, but it has been noticed that bigger population density impairs water quality in watersheds. Thus, it could be assumed that the greater the population density, the bigger the metal concentrations rise. The biggest concentrations of metals have typically been detected in watersheds where there is a large proportion of impervious area (TIA). The object of this study is to find out what effects different land use types, impervious area, population density and few water quality parameters have on dissolved concentrations of metals in Helsinki region.</p> <p>In the study water samples were gathered from 68 watersheds in August 2013 and at the same time pH, oxygen concentration and electrical conductivity were measured. The suspended solids and metal concentrations of aluminium, vanadium, chromium, manganese, iron, nickel, copper, zinc, arsenic, cadmium, tin and lead were analysed from water samples. The land use types of watersheds were analysed from CORINE-data, population densities from SeutuCD'13 and from Masi Mailammi's master thesis (watershed in Kirkkonummi), and impervious areas from Imperviousness 2012 –data using ArcGIS-application. The effects of environmental variables on metal concentrations were investigated with Spearman's correlation, generalised linear models (GLM) and hierarchical partitioning.</p> <p>Basing to results, different land use types alter individual metal concentrations differently. Urban land use types increase copper concentrations, so copper seems to be a good indicator for anthropogenic activity. Aluminium on the other hand showed reduced levels with urban activity. TIA and population density increased the levels of vanadium and copper, but lowered the levels of nickel and lead. Thus it seems possible to forecast the levels of those metals with impervious cover in these watersheds. The effects of population density for these individual metal concentrations are new results; hence this information can be a base for further research.</p> <p>The relative effects of different environmental variables differ from metal to metal: the water quality parameters affected more to manganese, iron, zinc and lead, while urban parameters to vanadium, chromium, copper and cadmium. The proportion of woods was the crucial factor for aluminium, but none of the variables differed from others with bigger share when nickel concentrations were analysed. In the further studies the sample size should be increased in order to accomplish greater possibilities for modelling and generalisation. The temporal dimension could be enhanced by making more sampling rounds in different times of year. In addition, it would be interesting to analyse total concentrations, or include the particle bound metal concentrations.</p>			
Avainsanat – Nyckelord - Keywords Concentrations of dissolved metals, urban water, GLM, hierarchical partitioning, population density, TIA, land use			
Säilytyspaikka - Förvaringsställe - Where deposited University of Helsinki, Kumpula Science Library			
Muita tietoja - Övriga uppgifter - Additional information			

# Sisällys

1	JOHDANTO .....	1
2	TEOREETTINEN TAUSTA .....	3
2.1	Kaupunkivedet .....	3
2.2	Kaupunkivesien laatu .....	4
2.3	Metallien lähteet .....	5
2.4	Kaupunkivesien metallipitoisuudet .....	6
2.5	Vedenlaadun muuttujat ja metallipitoisuudet .....	8
2.5.1	Veden pH .....	8
2.5.2	Kiintoainespitoisuus .....	8
2.5.3	Happipitoisuus .....	9
2.5.4	Sähkönjohtokyky .....	9
2.6	Maankäyttö ja metallipitoisuudet .....	10
2.6.1	Urbaani alue .....	11
2.6.2	Liikennealueet .....	12
2.6.3	Teollisuus ja palvelut .....	12
2.6.4	Asutusalueet ja puistot .....	13
2.6.5	Pellot .....	13
2.6.6	Metsä .....	13
2.7	Asukastiheys ja metallipitoisuudet .....	14
2.8	Läpäisemätön pinta ja metallipitoisuudet .....	14
3	AINEISTO JA MENETELMÄT .....	16
3.1	Tutkimusalue .....	16
3.1.1	Ilmasto .....	16
3.1.2	Maaperä ja topografia .....	17
3.2	Vedenlaatuaineiston keruu .....	17
3.3	Laboratorioanalyysit .....	18
3.4	Maankäytön, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan määrittäminen .....	19
3.4.1	Maankäyttö .....	19
3.4.2	Asukastiheys .....	20
3.4.3	Läpäisemätön pinta .....	20
3.5	Aineiston analyysimenetelmät .....	21
3.5.1	Yleistetyt lineaariset mallit .....	21
3.5.2	Hierarkkinen ositus .....	22
4	TUTKIMUSTULOKSET .....	23
4.1	Ympäristömuuttujien vaihtelu tutkimusalueella .....	23
4.1.1	Maankäyttömuodot, asukastiheys ja läpäisemätön pinta .....	23
4.1.2	Valuma-alueiden vedenlaadun muuttujat .....	28
4.2	Tilastollinen ja alueellinen analyysi .....	29
4.2.1	Multikollineaarisuus .....	29
4.2.2	Maankäytön vaikutukset kaupunkivesien metallipitoisuuksiin .....	30
4.2.3	Asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan vaikutukset metallipitoisuuksiin .....	36
4.2.4	Suhteelliset vaikutukset metallipitoisuuksiin .....	40

5	TULOSTEN TULKINTA.....	52
5.1	Metallipitoisuudet .....	52
5.2	Maankäytön vaikutus metallipitoisuuksiin .....	52
5.2.1	Alumiini .....	52
5.2.2	Vanadiini .....	53
5.2.3	Kromi .....	53
5.2.4	Mangaani ja rauta .....	53
5.2.5	Nikkeli .....	54
5.2.6	Kupari .....	55
5.2.7	Sinkki ja arseeni .....	55
5.2.8	Kadmium .....	56
5.2.9	Lyijy .....	57
5.3	Asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan vaikutukset metallipitoisuuksiin .....	57
5.4	Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset .....	58
6	LUOTETTAVUUS .....	62
7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	64
8	KIITOKSET .....	68
9	LÄHTEET .....	69
	LIITTEET .....	75

# 1 Johdanto

Kaupungistuminen aiheuttaa paineita vesivaroille ihmisten keskittyessä asumaan ja toimimaan pienille alueille. Alueen vesivarojen on riitettävä suurelle määrälle ihmisiä ja veden on oltava kemialliselta koostumukseltaan eli laadultaan hyvää joko suoraan tai erilaisin keinoin puhdistettuna. Vesi on kuitenkin tehokas liuotin, joten se sisältää helposti paljon erilaisia ioneita, ravinteita ja raskasmetalleja, jotka kulkeutuvat kasvillisuuteen ja eliöihin hydrologisessa kierrossa (Arnell 2005). Urbaaneilla alueilla virtaavia vesiä voidaan kutsua yleisnimityksellä kaupunkivesi ja käsitteellä viitataan niin uomassa kuin putkissa virtaaviin vesiin. Kaupunkivesien laatu riippuu niin valuma-alueelle satavasta vedestä, valuma-alueen ominaisuuksista kuin antropogeenisistä eli ihmisperäisistä tekijöistä (Lahermo ym. 1996; Eneji ym. 2012). Monet ihmistoiminnot liikenteestä matonpesuun aiheuttavat kaupungeissa vedenlaadun heikkenemistä. Hulevesiviemäriin tulee sateen mukana kaduilta ja pihoilta aineita, joista osa liukenee veteen ja osa kulkeutuu kiintoaineena veden mukana. Kaupunkien virtavesien laatu onkin yleensä heikentynyt, mikä johtaa ympäristön pilaantumiseen (Schueler & Holland 2000).

Vedenlaadun tutkimus on yleensä keskittynyt ravinteiden kiertokulkuun, alkuperään ja määrään, mutta viime vuosina analyysimenetelmien tarkentuessa on alettu selvittää metallien pitoisuuksia ja niihin vaikuttavia tekijöitä. Koska metallit ovat alkuaineita, ne eivät hajoa hydrologisessa kiertokulussa eivätkä muutu toiseksi aineiksi (Luoma & Rainbow 2008). Ne ovat pysyviä ja osa raskasmetalleista kertyy eliöihin aiheuttaen haittaa terveydelle. Jotkut metalleista ovat kuitenkin tärkeitä pieninä määrinä, kuten rauta, tina, kupari, mangaani ja vanadiini (Luoma & Rainbow 2008; Eneji ym. 2012). Vesien kokonaismetallipitoisuus jakaantuu liukoisiin sekä kiintoainekseen sitoutuneisiin metalleihin. Liukoiset metallit ovat välittömästi ympäristön käytössä ja siirtyvät helposti vesistä maaperään tai eliöihin, kun taas kiintoainekseen sitoutuneet metallit ovat yleensä vaikeammin saatavilla. Tämän vuoksi tutkimuksessa keskitytään liukoisiin metalleihin ja puhuttaessa lyhyesti metallipitoisuudesta tarkoitetaan liukoisten metallien pitoisuuksia.

Tässä tutkimuksessa keskitytään vedenlaatuun vaikuttavista tekijöistä antropogeenisiin, joiden takia kaupunkivedet ovat hyvin kompleksinen kokonaisuus monine vaikuttavine muuttujineen. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, miten erilaiset maankäyttömuodot, läpäisemätön pinta, asukastiheys ja muutamat vedenlaadun muuttujat vaikuttavat liukoisten

metallien pitoisuuksiin kaupunkivesissä. Tutkimus keskittyy Helsingin seudulla sijaitseville pienille valuma-alueille, joilla on mahdollisimman iso gradientti suhteessa maankäyttöön.

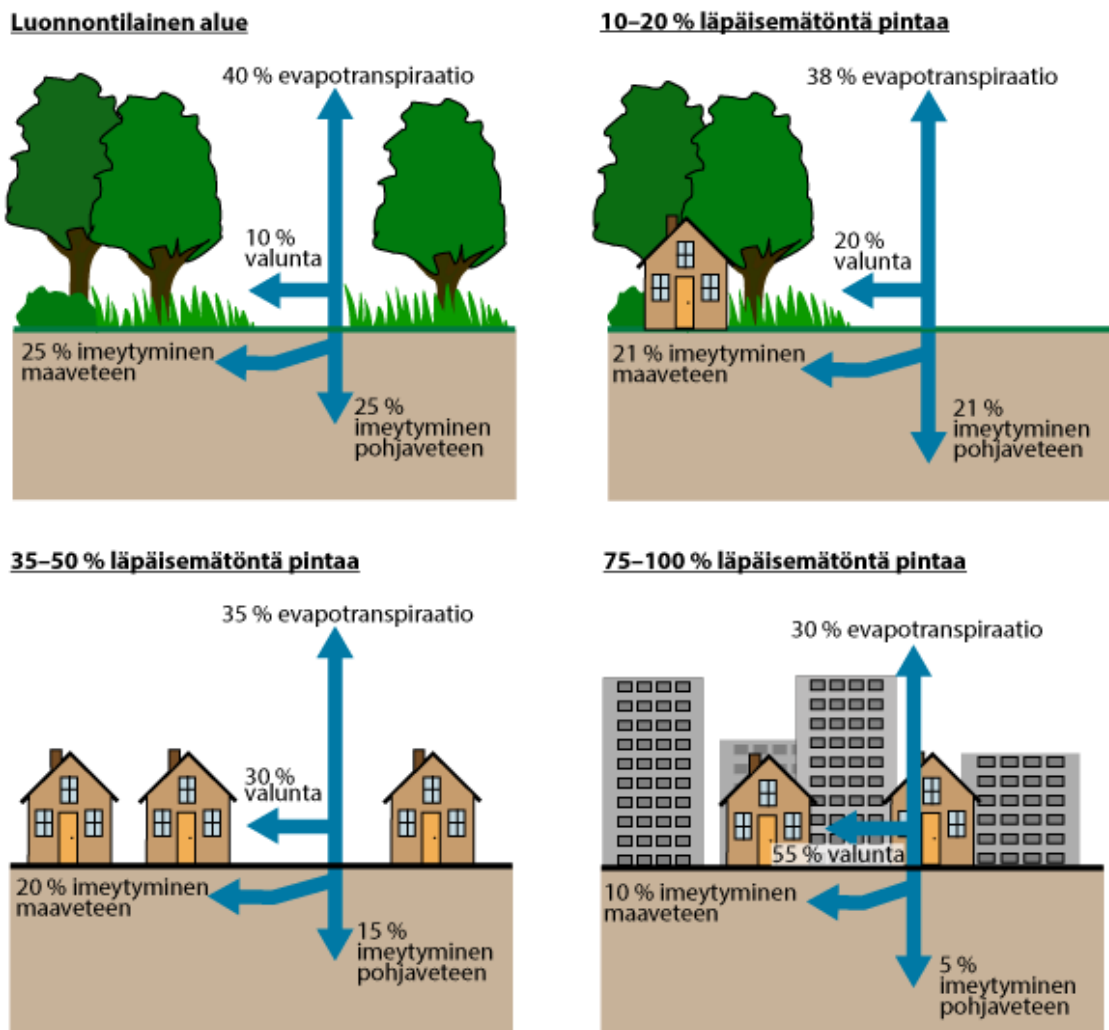
Tarkemmat tutkimuskysymykset ovat:

1. Mikä vaikutus valuma-alueen maankäytöllä on kaupunkivesien liukoisten metallien pitoisuuksiin?
2. Millä tavoin läpäisemätön pinta ja asukastiheys vaikuttavat kaupunkivesien metallipitoisuuksiin?
3. Kuinka paljon eri ympäristö- ja vedenlaadun muuttujat vaikuttavat suhteellisesti metallipitoisuuksiin kaupunkivesissä?

## 2 Teoreettinen tausta

### 2.1 Kaupunkivedet

Kaupunkivesien, kuten luonnonvesien, toiminnallisena yksikkönä on valuma-alue, jolta vedet kerääntyvät uomaan. Hydrologinen kierto toimii molemmissa: vettä tulee alueelle sateena, joka haihtuu, muuttuu pintavalunnaksi tai imeytyy pohjavedeksi. Sadeveden jakautuminen pinta- ja pohjavalunnaksi on kuitenkin erilaista kaupungeissa alueiden kehittämisen seurauksena syntyneestä vettä läpäisemättömästä pinnasta johtuen (kuva 1). Läpäisemättömän pinta estää veden imeytymistä maaperään ja vajoamista pohjavedeksi, jolloin suurempi osa sadevedestä päättyy pintavalunnaksi ja kuivien kausien pohjavirtaama voi heikentyä (Arnold & Gibbons 1996).

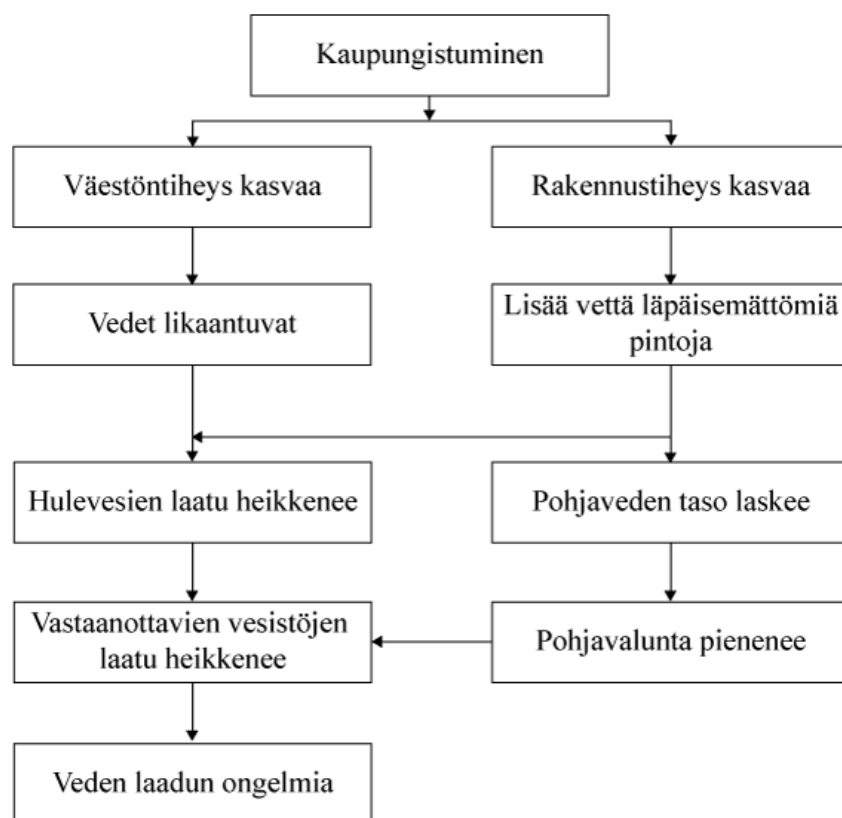


Kuva 1. Alueiden kehittämisen seurauksena läpäisemättömän pinnan osuus kasvaa, mikä johtaa muutoksiin hydrologisessa kierrossa (FISRWG 1998, muokattu). Esimerkiksi suurempi osa sateesta muuttuu pintavalunnaksi eikä imeydy maaperään.



Kaupunkivesiä voidaan tarkemmin erotella hulevesiin ja kaupunkipuroihin, jotka eroavat eniten valuma-alueen maankäytön ja laajuuden osalta (Ruth 2004). Hulevesiksi kutsutaan sadannan seurauksena urbaaneilla valuma-alueilla tapahtuvaa veden virtausta, joka kuljettaa pinnoilta mukanaan epäpuhtauksia (EPA Science Vocabulary 2013). Hulevedet ohjataan yleensä kulkemaan putkissa maanpinnan alla. Ruthin (2004) kaupunkipuron määritelmän mukaan virtaaman on kuljettava edes osan matkaa avouomassa ja sen valuma-alueen on oltava suurilta osin rakennettua taajamaa. Kaupunkipurossa virtaava vesi voi siis olla suurelta osin putkissa kulkenutta hulevettä, mutta sisältää myös pohjavaluntaa. Tässä tutkimuksessa puhuttaessa kaupunkivesistä tarkoitetaan niin hulevesiä kuin kaupunkipuron vesiä, mutta myös luonnontilaisemmissa osissa Helsingin seutua virtaavia puroja.

## 2.2 Kaupunkivesien laatu



Kuva 2. Kaupungistuminen heikentää valuma-alueiden vedenlaatua asukasmäärän ja rakennustiheyden kasvaessa (Hall 1984, cit. Ruth 2004, muokattu).

Kaupunkivesien on huomattu poikkeavan luonnontilaisista vesistä pintavalunnan suuren osuuden lisäksi laadultaan eli kemialliselta koostumukseltaan, joka tyypillisesti on heikompi kuin luonnontilaisten vesien (Kotola & Nurminen 2003; Tiefenthaler ym. 2008; Pe-

ters 2009). Heikompi laatu johtuu suureksi osaksi ihmisen toiminnan keskittymisestä, mutta vaikutusta on lisäksi rakennetun alueen suurella läpäisemättömien pintojen määrällä ja pienenevällä veden imeytymisellä maaperään (kuva 2). Maannos nimittäin sitoo haitallisia aineita poistaen niitä vedestä imeytymisen yhteydessä (Arnold & Gibbons 1996; Lahermo ym. 1996).

Veden mukana kulkevat metallit ovat tärkeä osa kaupunkivesien laatua. Metalleja on vesissä pieniä määriä luonnollisesti, sillä hydrosfääri osallistuu niiden kiertoon maapallon eri kehien välillä. Ihmisen toiminta on kuitenkin lisännyt aktiivisessa kierrossa olevien metallien määrää ja samalla vastaavasti vesien metallipitoisuudet ovat kasvaneet (Lahermo ym. 1996; Luoma & Rainbow 2008). Kasvun on todettu keskittyneen erityisesti urbaaneiden alueiden vesiin, sillä ne ovat lähimpänä metallien lähteitä (Markich & Brown 1998; Das ym. 2009).

Metallipitoisuuksien suureneminen urbaaneilla alueilla on haitallista, vaikka osa metalleista on tärkeitä eliöille hivenaineina, kuten rauta (Fe), sinkki (Zn) ja kupari (Cu) (Charkhabi ym. 2005; Luoma & Rainbow 2008). Kun näiden tarpeellisten metallien määrät nousevat liian suuriksi, ne muuttuvat vahingollisiksi ja heikentävät eliöiden selviytymistä (Lahermo ym. 1996; Luoma & Rainbow 2008). Osa metalleista haittaa eliöiden toimintaan jo pieninä määrinä. Haitalliset metallit voivat joko kertyä eliöihin tai niiden elimistö voi kyetä lopulta poistamaan ne, mutta kummassakin tapauksessa ne aiheuttavat toimintahäiriöitä korvaamalla elimistölle tarpeelliset hivenmetallit ja näin estäen niiden normaalin toiminnan (Luoma & Rainbow 2008).

## **2.3 Metallien lähteet**

Pieni osa vesien metalleista on luonnollista alkuperää ja ne vapautuvat rapautumisen yhteydessä mineraaleista. Tällaisia luonnollisesti vesissä esiintyviä metalleja ovat esimerkiksi rauta ja mangaani, joiden luonnolliset taustapitoisuudet voivat olla suuria (Lahermo ym. 1996; Chanpiwat & Sthiannopkao 2014). Enimmäkseen urbaanien alueiden metallit ovat kuitenkin peräisin ihmisen toiminnasta eli antropogeenisistä lähteistä: teollisuudesta, liikenteestä, fossiilisten polttoaineiden käytöstä sekä maataloudesta (Goonetilleke & Thomas 2003; Khatri & Tyagi 2015). Esimerkiksi kadmium on suurilta osin peräisin teollisuudesta sekä fossiilisten polttoaineiden käytöstä, kun taas sinkkiä vapautuu ympäristöön näiden li-

säksi erityisesti liikenteestä ja rakennusmateriaaleista (taulukko 1). Lyijykuorma on vähentynyt lyijypitoisen bensiinin poistuessa käytöstä (Kotola & Nurminen 2005), mutta kuormitusta voi aiheuttaa yhä aiemmin maaperään ja sedimentteihin kertyneen lyijyn vapautuminen (Lahermo ym. 1996).

Taulukko 1. Tutkimuksen metallien pääasialliset lähteet (Lahermo ym. 1996; Davis ym. 2001; Enji ym. 2012).

Metalli	Pääasialliset lähteet
Alumiini (Al)	Maaperä
Arseeni (As)	Kivihiilen ja öljyn poltto, teollisuustoiminta, kaatopaikat, lannoitteet sekä hyönteis- ja kasvimyrkyt
Kadmium (Cd)	Fossiilisten polttoaineiden käyttö, kaivos- ja metalliteollisuus, jätteiden poltto, ulkomaalaiset fosfaattilannoitteet, rakennusmateriaalit
Kromi (Cr)	Fossiiliset polttoaineet, kemian- ja metalliteollisuuden jätevedet, yhdyskuntajätteet
Kupari (Cu)	Teollisuus, kivihiilen ja öljyn poltto, lannoitteet, rakennusmateriaalit, kulkuneuvojen jarrut, yhdyskuntajätteet
Rauta (Fe)	Maaperä, yhdyskuntajätteet, korroosio
Mangaani (Mn)	Maaperä
Nikkeli (Ni)	Lämpövoimalat, fossiilisten polttoaineiden käyttö, metalliteollisuus ja kaivokset
Lyijy (Pb)	Kivihiilen ja öljyn poltto, metalliteollisuus, rakennusmateriaalit (maalit), yhdyskuntajätteet
Vanadiini (V)	Energiantuotanto, fossiilisten polttoaineiden käyttö
Sinkki (Zn)	Liikenne, fossiilisten polttoaineiden käyttö, metalliteollisuus, rakennusten päällystemateriaalit (korroosionesto), lannoitteet, maaperä.

## 2.4 Kaupunkivesien metallipitoisuudet

Metallit voivat olla vesissä joko liukoisina tai partikkeleihin sitoutuneina. Tavallisesti liukoinen osuus erotetaan 0,45 mikrometrin suodattimella, vaikka pienet partikkelit pääsevätkin sen läpi (Luoma & Rainbow 2008). Erottelu kahteen luokkaan perustuu haitallisuuteen, sillä liukoiset metallit eli metalli-ionit ovat haitallisempia ympäristölle kuin partikkeleihin sitoutuneet, koska ne ovat suoraan eliöiden käytettävissä. Tyypillisesti metallit ovat vesissä partikkeleihin sitoutuneina, joten suurin osa virtavesien metalleista kulkeutuu kiintoaineksen mukana ja päätyy sedimentteinä uomien pohjille, tulvatasangoille tai järviin (Kuusisto-Hjort & Hjort 2013). Sieltä ne kuitenkin saattavat palautua kiertoon resuspension myötä. Tässä tutkimuksessa keskitytään liukoisten metallien osuuteen, sillä se on eliöille akuutisti vaarallisempaa ja kuvastaa paremmin metallipitoisuuksien spatiaalisia trendejä (Le Pape

ym. 2012), ja puhuttaessa lyhyesti metallipitoisuuksista tarkoitetaan liukoisten metallien pitoisuuksia.

Lahermon ym. (1996) määrittämät Etelä-Suomen latvapurojen metallipitoisuudet ovat nikkelin, lyijyn ja sinkin osalta suurempia kuin maailman ihmisen vaikutusten alaisten jokien (taulukko 2). Yleisesti kaupunkivesien metallipitoisuudet ovat olleet suurempia kuin luonnontilaisten tai peltoalueiden pitoisuudet (Das ym. 2009). Ihmistoiminnasta aiheutuu erityisesti suuria kupari- ja sinkkipitoisuuksia, joita käytetään myös ihmistoiminnan indikaattorimetalleina (Ruth 2004).

Taulukko 2. Maailman luonnontilaisten jokien liukoisten metallipitoisuuksien vaihtelu (Rainbow & Luoma 2008), antropogeenisten vaikutusten alaisten jokien liukoiset metallipitoisuudet (Rainbow & Luoma 2008) sekä Etelä-Suomen latvapurojen keskimääräiset metallipitoisuudet (Lahermo ym. 1996). Pitoisuudet on esitetty taulukossa yksikössä µg/l (ppb).

	<b>Luonnontilaisten jokien liukoisen pitoisuuden vaihteluväli</b>	<b>Antropogeenisten vaikutusten alaisten jokien liukoisen pitoisuuden vaihteluväli</b>	<b>Etelä-Suomen latvapurojen metallipitoisuudet</b>
<b>Al</b>	-	-	50–60
<b>As</b>	-	-	0,75–1,02
<b>Cd</b>	0,0006–0,0018	0,014–0,045	0,004–0,04
<b>Cr</b>	-	-	0,36–0,44
<b>Cu</b>	0,19–2,4	1,46–2,54	1,7–2,3
<b>Fe</b>	-	-	400–720
<b>Mn</b>	-	-	30–46
<b>Ni</b>	0,5–1,3	1,4–1,6	1–2,5
<b>Pb</b>	0,006–0,017	0,03–0,08	0,25–0,35
<b>V</b>	-	-	0,8–1
<b>Zn</b>	0,2–0,25	1,2–3,9	2,5–8

Kaupunkivesien metallipitoisuuksia on määritetty myös sadanta-valuntatapahtumien vesistä, sillä niiden mukana kulkee suuri määrä läpäisemättömille pinnoille kertyneitä epäpuhtauksia (Arnold & Gibbons 1996). Tapahtumien alussa metallipitoisuudet voivat kasvaa moninkertaisiksi sadeveden huuhtoessa pinnoilta epäpuhtauksia (Peters 2009). Tapahtuman sisäisen ajallisen vaihtelun lisäksi pitoisuuksissa on suuria eroja sadetapahtuman ja valuma-alueen piirteistä johtuen, jolloin ne voivat samallakin valuma-alueella vaihdella sadetapahtumasta toiseen (May & Sivakumar 2009). Koska tässä tutkimuksessa halutaan keskittyä vedenlaadun alueellisiin eroihin, keskitytään pohjavirtaaman eli kuivan kauden aikaisiin pitoisuuksiin, joissa vaihtelu kuvastaa paremmin valuma-alueen ominaisuuksia (Lahermo ym. 1996).

## **2.5 Vedenlaadun muuttujat ja metallipitoisuudet**

Veden liukoiseen metallipitoisuuteen vaikuttaa veteen tulevan kuormituksen lisäksi kokonaismetallipitoisuuden jakaantuminen liukoiseen ja partikkeleihin sitoutuneeseen osuuteen. Jakaantuminen ei pysy vedessä vakiona, vaan osuudet muuttuvat olosuhteiden vaihdellessa muiden vedenlaadun muuttujien kuten happipitoisuuden, pH-arvon sekä kiintoaineksen vaikutuksesta (Lahermo ym. 1996; Luoma & Rainbow 2008; Berndtsson 2014). Muiden vedenlaadun muuttujien on siis todettu vaikuttavan veden liukoiseen metallipitoisuuteen.

### **2.5.1 Veden pH**

Veden pH-arvon pieneneminen kasvattaa tyypillisesti liukoisten metallien määrää (Goonetilleke & Thomas 2003; Das ym. 2009; Le Pape ym. 2012). Happamassa vedessä metallit liukenevat maaperästä, sedimenteistä ja kiintoaineksesta ioneiksi veteen. Lahermon ym. (1996) mukaan kyseinen mobilisaatio tapahtuu alumiinille, raudalle, mangaanille, sinkille, kuparille, kromille, vanadiinille, nikkelille ja kadmiumille. Tätä tukevat niin Kansal ym. (2013) kuin Yu ym. (2014) löytämät negatiiviset korrelaatiokertoimet pH:n ja raudan, sinkin, kuparin, lyijyn, kromin ja nikkelin liukoisen pitoisuuden välillä. Arseeni ei mobilisoidu happamissa olosuhteissa, vaan sen liukeneminen tapahtuu enemmän neutraaleissa tai emäksisissä olosuhteissa (Lahermo ym. 1996).

Vuorovaikutusta on tutkittu myös toiseen suuntaan: kun pH nousee, kuparin, raudan ja lyijyn liukoisten pitoisuuksien on todettu laskevan (Goonetilleke & Thomas 2003; Das ym. 2009). Näin ei Goonetilleke & Thomasin (2003) mukaan tapahdu kaikille metalleille, sillä kadmium ja sinkki jäävät tyypillisesti liukoiseen muotoon. Hetkellinen pH:n lasku voi siis pysyvästi suurentaa liukoista pitoisuutta osalla metalleista, vaikka veden happamuus palaisi normaalille tasolle.

### **2.5.2 Kiintoainespitoisuus**

Toinen paljon metallipitoisuuksiin vaikuttava vedenlaadun muuttuja on kiintoainespitoisuus. Metalleilla on nimittäin taipumus kerääntyä partikkeleiden pinnalle vedessä (Luoma & Rainbow 2008), jolloin liukoisten metallien osuus laskee. Tämän vuoksi suurin osa vesien metalleista on yleensä kiintoainekseen sitoutuneena (Le Pape ym. 2012; Kuusisto-Hjort & Hjort 2013), jos vesi ei ole liian hapanta. Sen vuoksi kiintoainespitoisuuden kasvaessa liukoisten metallien osuus tyypillisesti pienenee.

Partikkeleiden pinnalle kerääntymisen voimakkuus kuitenkin vaihtelee eri metallien välillä ja esimerkiksi Mosley & Peake (2001) ovat tutkimuksessaan todenneet kuparin ja sinkin olevan suurimmaksi osaksi liukoisena, kun taas lyijy ja rauta ovat partikkeleihin sitoutuneina. Tutkimuksessa saadut tilastollisesti merkitsevät kiintoaineksen ja metallien korrelaatiokertoimet ovat 0,4 sinkille, 0,68 kuparille ja -0,5 raudalle. Ruth (2004) totesi Helsingin kaupunkipurojen tutkimuksessaan samanlaisen hyvin merkitsevän positiivisen korrelaation kuparin ja sinkin liukoisen pitoisuuden sekä kiintoaineksen välillä korrelaatiokertoimien ollessa 0,377 ja 0,427. Vaikuttaa siis, että kiintoainespitoisuuden kasvu ei laske antropogeenisten indikaattorimetallien liukoisia pitoisuuksia, vaikka se saattaa sitoa muita metalleja.

### **2.5.3 Happipitoisuus**

Veden happipitoisuuden merkitys metallien jakaantumiselle johtuu metallien sitoutumisesta oksideihin kiintoaineksessa sekä sedimenteissä. Esimerkiksi mangaani toimii oksidina metallien nieluna, mutta happipitoisuuden vähentyessä mangaanin oksidimuodot muuttuva epästabiileiksi eikä metalleja enää sitoudu (Lahermo ym. 1996). Hapettomissa oloissa liukoisten metallien osuus siis kasvaa (Hayzoun ym. 2015). Ainakin mangaani-, kupari-, kadmium- sekä lyijypitoisuuden on todettu suurenevan happipitoisuuden laskiessa johtuen hapetus-pelkistysreaktioista vedessä (Elbaz-Poulichet ym. 2006). Lahermo ym. (1996) ovat lisäksi todenneet rautapitoisuuden olevan kääntäen verrannollinen liukoisen hapen pitoisuuteen.

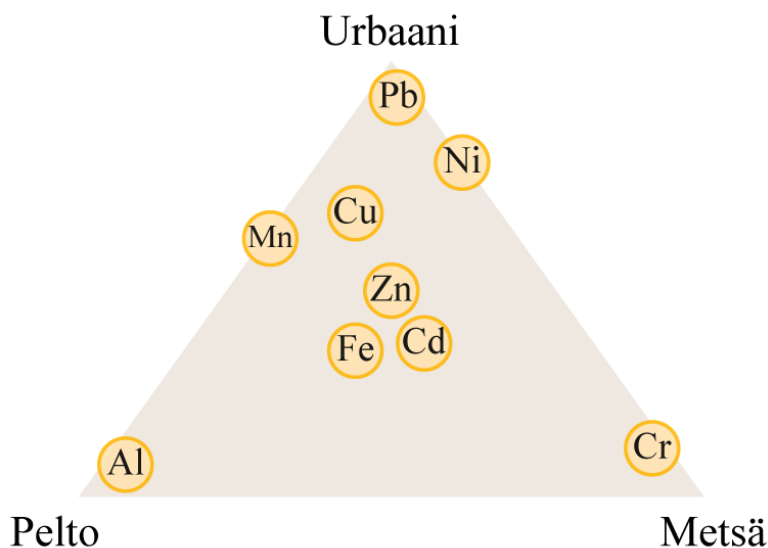
### **2.5.4 Sähkönjohtokyky**

Veden sähkönjohtokyky ei suoranaisesti vaikuta liukoisten metallien määrään vedessä, mutta sen pitäisi olla korreloitunut liukoisten metallien kanssa, sillä sähkönjohtokyky kuvaa juuri liukoisen aineen määrää vedessä. Wang & Yin (1997) toteavatkin positiivisen korrelaation sähkönjohtokyvyn sekä muun muassa liukoisen nikkelin ja mangaanin välille. Metallit eivät ole ainoita liukoisessa muodossa olevia aineita ja Pipin (2005) mukaan sähkönjohtokyky vaikuttaa pH:n ja orgaanisen aineksen lisäksi metallien jakautumiseen eli liukoisten metallien määrään. Yhteys selittyy liukoisten aineiden välisellä kilpailulla: jos liukoisia aineita on paljon, kaikki eivät pysty sitoutumaan kiintoainekseen tai partikkeleihin, jolloin osa jää liukoiseen muotoon.

## 2.6 Maankäyttö ja metallipitoisuudet

Maankäyttömuodot vaikuttavat ihmisten toimintojen jakautumiseen ja keskittymiseen. Siksi voidaan olettaa, että valuma-alueen maankäyttömuodot vaikuttavat metallipitoisuuksiin. Tutkimuksien yleisin tulos on, että maankäyttömuodoilla on merkitystä (mm. Pip 2005; Das ym. 2009), mutta vaikutukset vaihtelevat tutkimuksesta toiseen. Kuitenkin esimerkiksi Yu ym. (2012) ja Yu ym. (2014) ovat todenneet, ettei maankäyttö ole ainoa metallipitoisuuksiin vaikuttava tekijä. Heidän tuloksensa eivät poista mahdollisuutta, että maankäyttö voisi merkittävästi vaikuttaa vesien metallipitoisuuksiin.

Tyypillisesti metallipitoisuudet kasvavat luonnolliselta alueelta asuinalueille, ja teollisuusalueilla pitoisuudet ovat suurimpia (Goonetilleke & Thomas 2003; Kuusisto-Hjort & Hjort 2013). Goonetilleke & Thomas (2003) toteavat kuitenkin, että yksittäisillä metalleilla tämä sama trendi ei ole havaittavissa, vaan eri maankäyttömuodot voivat tuottaa täysin erilaisia pitoisuuksia eri metalleille (kuva 3). Esimerkiksi arseenin pitoisuuksissa ei ole havaittu maankäyttömuodoissa merkitseviä eroja (Vander Laan ym. 2013) kuin ainoastaan kaivosalueilla (Kamjunke ym. 2013).



Kuva 3. Metallien esiintyminen eri maankäyttömuodoilla aiempien tutkimusten mukaan. Kolmion kärjet kuvaavat kunkin maankäyttömuodon (urbaani, pelto ja metsä) suurinta vaikutusta, joka pienenee mitä kauempana nimitystä kärjestä ollaan. Esimerkiksi alumiini tulee tutkimusten mukaan vesiin pääosin pelloilta, kun taas lyijy on urbaanien alueiden metalli ja kromi metsien. Sinkin, raudan ja kadmiumin on todettu lisääntyvän kaikilla kolmella maankäyttömuodolla eri tutkimuksissa. Arseeni ja vanadiini eivät esiinny kuviossa, sillä ensimmäiselle ei ole löydetty maankäytöstä johtuvia eroja ja jälkimmäinen ei ole ollut esillä aiemmissa tutkimuksissa.

Maankäyttömuotojen vaikutuksien havaitsemista voivat vaikeuttaa laskeuma (Stucker 2013), valuma-alueen kaltevuus, koko ja läpäisevyys (Kang ym. 2010). Valuma-alueen koon suurentuessa maankäyttömuotojen vaikutuksen on todettu pienenevän (Kang ym. 2010). Sen vuoksi tässä tutkimuksessa käytetään mahdollisimman pieniä valuma-alueita, joilla on suuri gradientti maankäytön suhteen. Lisäksi Sliva & Williams (2001) ovat todenneet koko valuma-alueen maankäytön vaikuttavan pelkkiä uomien reunavyöhykkeitä enemmän metallipitoisuuksiin, joten tässä tutkimuksessa käytetään muuttujana koko valuma-alueen maankäyttöä.

### **2.6.1 Urbaani alue**

Uraanilla alueella tarkoitetaan rakennettua eli asutuksen, liikenteen tai palveluiden ja teollisuuden käytössä olevia alueita. Näiltä alueilta on yleensä löydetty suurempia metallipitoisuuksia kuin luonnontilaisilla alueilla (Das ym. 2009; Esralew ym. 2011; Stucker 2013). Esimerkiksi Suomessa 80–90 % valuma-alueen sinkki- ja kuparikuormasta tulee rakennetuilta alueilta ja lyijykuormasta kaksi kolmasosaa (Kuusisto ym. 2005). Helsingissä on tutkittu metallipitoisuuksia kaupunkipurojen kiintoaineksesta ja sedimenteistä (Kuusisto-Hjort & Hjort 2013). Tutkimuksessa todetaan, että tiivis urbaani maankäyttö vaikuttaa metallien, etenkin kuparin ja sinkin määrään, ja että urbaanin alueen osuudella voidaan kuvata puron saastuneisuutta. Samanlaisen tuloksen ovat saaneet Sliva & Williams (2001), joiden tutkimuksessa vesien metallipitoisuudet suurenevät rakennetun alueen intensiteetin kasvassa. Toisaalta Iranin Siahroud-joen metallipitoisuuksiin ei urbaaneilla alueilla ollut vaikutusta, vaan pitoisuudet olivat samoja joen latvasta alajuoksulle (Charkhabi ym. 2005), mutta kyseessä oli kooltaan suurempi valuma-alue.

Yksittäisten metallien suhteen urbaanin alueen on todettu vähentävän kromipitoisuuksia, mutta kasvattavan sinkin, kadmiumin, lyijyn ja nikkelin pitoisuuksia (taulukko 3). Urbanin alueen vaikutukset kuparin ja mangaanin pitoisuuksiin eivät tutkimusten mukaan ole yksiselitteisiä, sillä osissa tutkimuksista pitoisuudet ovat olleet urbaaneilla alueilla suurempia ja toisissa taas pienempiä (Pip 2005; Das ym. 2009; Kang ym. 2010; Yu ym. 2014). Yun ja muiden (2014) tutkimuksessa on käytetty vesien kokonaismetallipitoisuuksia, joten liukoisten osuuden käyttäytymisestä ei maankäyttömuotojen suhteen ole täyttä varmuutta tutkimuksen perusteella.



Taulukko 3. Urbaanin alueen vaikutukset eri metallipitoisuuksiin. Pitoisuudet nousevat –sarakkeessa on kerrottu tutkimukset, joiden mukaan pitoisuudet ovat urbaanilla alueella olleet suurempia tai nousseet urbaanin alueen osuuden kasvaessa. Pitoisuudet laskevat –sarakkeessa esitellään tutkimukset, joiden perusteella kyseisen metallin pitoisuudet laskevat urbaanilla alueella luonnontilaiseen alueeseen nähden.

<b>Metalli</b>	<b>Pitoisuudet nousevat</b>	<b>Pitoisuudet laskevat</b>
Kupari (Cu)	Pip 2005; Kang ym. 2010	Yu ym. 2014
Mangaani (Mn)	Kang ym. 2010	Das ym. 2009
Sinkki (Zn)	Pip 2005; Kang ym. 2010	-
Kadmium (Cd)	Pip 2005	-
Kromi (Cr)	-	Yu ym. 2014
Lyijy (Pb)	Pip 2005; Yu ym. 2014	-
Nikkeli (Ni)	Yu ym. 2014; Kang ym. 2010	-

### 2.6.2 Liikennealueet

Stuckerin (2013) tutkimuksen perusteella liikennealueet eivät vaikuta metallipitoisuuksiin ja puuttuvaa yhteyttä selitetään liikennealueiden levittäytymisellä laajalle. Liikenteellä ei ollut vaikutusta Helsingin purojen sedimenttien metallipitoisuuksiin, vaikka sitä olikin kuvattu liikennetiheydellä eikä liikennealueilla (Kuusisto-Hjort & Hjort 2013). Toisaalta Wilson & Weng (2010) huomasivat liikennealueiden suurentavan nikkeli-, kadmium- ja lyijypitoisuuksia Chicagossa, mutta heillä liikennealueet kuuluivat teollisuuden ja palveluiden kanssa samaan maankäyttöluokkaan. Aikaisempien tutkimusten perusteella liikennealueiden vaikutus metallipitoisuuksiin on siis pieni, vaikka liikenne kuvataankin yhdeksi isoimmista metallien lähteistä.

### 2.6.3 Teollisuus ja palvelut

Kuusisto-Hjort & Hjortin (2013) sedimenttitutkimuksessa metallipitoisuudet heijastelivat Helsingin teollisuusalueita, minkä vuoksi samaa voi olettaa liukoisilta metallipitoisuuksilta. Teollisuuden on todettu olevan päälähde raudalle ja mangaanille (Charkhabi ym. 2005) sekä korreloivan positiivisesti nikkelpitoisuuksien kanssa tilastollisesti hyvin merkitsevästi (Stucker 2013). Suomessa suuri osa sinkin ja kuparin kuormista on teollisuuslähtöistä (Kuusisto ym. 2005), vaikka samassa tutkimuksessa huomautetaan kuormituksen riippuvan aina teollisuudenalasta. Kang ym. (2010) mukaan teollisuus ja palvelut vaikuttavat eniten metallipitoisuuksiin lisäten sinkin, kuparin, nikkelin ja mangaanin määriä vesissä.

#### **2.6.4 Asutusalueet ja puistot**

Asuinalueilta tulee tutkimusten perusteella veteen kuparia ja sinkkiä (Kuusisto ym. 2005; Pip 2005). Kupari- ja sinkkipitoisuudet ovat todennäköisesti peräisin kupari- ja sinkkipäällysteisistä rakennusmateriaaleista sekä liikenteestä (Davis ym. 2001). Pip (2005) selittää suuria kuparipitoisuuksia pihojen koristelampien leväntorjunta-aineiden kuparipitoisuudella, sillä levien torjunnassa käytetään kuparisulfaattia. Samaa ainetta käytetään puistojen lammikoissa, joten niiltäkin tulevat kuparipitoisuudet on huomattu suuriksi (Pip 2005). Toisaalta alueilla, joissa kyseistä ainetta ei käytetä, kuparilla ja puistoilla on ollut negatiivinen korrelaatio (Sliva & Williams 2001). Puistojen on todettu asuinalueiden tapaan aiheuttavan sinkkikuormitusta ympäristöön, mutta kyseessä on taas kokonaispitoisuuksia käyttänyt tutkimus Kiinassa (Yu ym. 2014), joten liukoisten metallien osuudesta ei voida sanoa mitään varmaa.

#### **2.6.5 Pellot**

Kamjunken ja muiden (2013) mukaan maatalous vaikuttaa enemmän ravinteisiin, kun taas urbaanit alueet metalleihin. Kuitenkin Kang ym. (2010) tutkimuksen perusteella maatalous on teollisuuden ohella tärkein metallipitoisuuksiin vaikuttava maankäyttömuoto. Alueelta tulee eroosion mukana vesiin alumiinia ja rautaa (Kang ym. 2010; Kamjunke ym. 2013), mutta lannoitteiden käytön takia myös kadmiumia (Charkhabi ym. 2005). Yun ja muiden (2014) tutkimuksessa maatalouden ja kokonaismetallipitoisuuksien välillä löytyi positiivisia korrelaatioita kadmiumin, mangaanin, kuparin ja sinkin osalta, joista kahden viimeisimmän kuormat ovat tutkimuksen mukaan suurempia maataloudesta kuin muista maankäyttömuodoista.

#### **2.6.6 Metsä**

Metsäisiltä alueilta tulevissa vesissä ihmisperäisten metallipitoisuuksien odottaa olevan pieniä, sillä alueet ovat yleensä luonnontilaisimpia. Tätä tukevat Sliva & Williamsin (2001) tulokset, joiden mukaan kuparipitoisuuksien ja metsien välillä on negatiivinen korrelaatio regressiomalleissa. Vähäisen liukoisen kuparin määrän metsissä havaitsi myös Kamjunke ja muut (2013) Saksassa. Lisäksi kokonaisnikkelipitoisuus ja metsät korreloivat negatiivisesti, joten liukoisenkin nikkelipitoisuuden voi olettaa olevan metsissä pienempi (Yu ym. 2014).

Metsävaltaisten valuma-alueiden vesissä on todennäköisesti paljon rautaa (Kamjunke ym. 2013). Lisäksi kokonaispitoisuuksien perusteella metsäosuuden kasvu valuma-alueella nostaa kuparin, kromin, sinkin ja kadmiumin määriä (Yu ym. 2014). Liukoisten metallien määrästä ei kuitenkaan voida sanoa varmasti, sillä kokonaispitoisuuden kasvu ei takaa liukoisen metallipitoisuuden kasvua, koska olosuhteiden salliessa metallit pyrkivät kerääntymään partikkeleiden pinnalle (Rainbow & Luoma 2008).

## **2.7 Aukastiheys ja metallipitoisuudet**

Aukastiheyden vaikutusta kaupunkivesien metallipitoisuuksiin on tutkittu vähän, vaikka aukastiheyden on todettu korreloivan vedenlaadun kanssa (Yu ym. 2012). Juuri väestö aiheuttaa kuormitusta ympäristölle ja toiminnallaan lisää metallien määrää vesissä, joten sen odottaa korreloivan myös toiminnasta syntyvien metallipitoisuuksien kanssa. Stucker (2013) toteaaakin, että vasta tiheästi asutuilla alueilla urbaanit maankäyttömuodot vaikuttavat veden laatuun. Esimerkiksi tie itsessään ei lisää metallipitoisuuksia merkittävästi, vaan juuri sen päällä kulkeva liikenne, joka yleensä kasvaa väestön kasvaessa. Wilson & Weng (2010) havaitsivat hajakuormituspitoisuuksien suurentuneen asuinalueiden kasvaessa ja yhtenä syynä tähän voi olla aukastiheyden kasvu, sillä se lisää liikennettä sekä epäpuhtauksia alueella. Aukastiheyden kasvu tarkoittaa yleensä myös uusia rakennuksia valuma-alueelle, jolloin metalleja sisältäviä materiaaleja tuodaan valuma-alueelle lisää ja niiden liukeneminen veteen kasvaa.

Aukastiheyden kasvu voi tutkimusten mukaan vaikuttaa liukoisiin metallipitoisuuksiin epäsuorasti vedenlaadun muuttujien kautta. Tyypillisesti aukastiheyden kasvaessa ravintekuorma valuma-alueella suurenee ja vesistö voi rehevöityä, jolloin sen hapenkulutus kasvaa (Kotola & Nurminen 2005; Hayzoun ym. 2015). Hapen vähentyessä vesistössä metallien jakaantuminen muuttuu ja ne saattavat vapautua liukoiksi vesistöön (Hayzoun ym. 2015). Tällöin ne ovat ympäristölle vaarallisemmassa muodossa ja aukastiheys on välillisesti lisännyt liukoisten metallien määrää.

## **2.8 Lämpäisemätön pinta ja metallipitoisuudet**

Lämpäisemättömällä pinnalla (*TIA = total impervious cover*) tarkoitetaan alueita, joilta vesi ei pääse imeytymään maaperään (Arnold & Gibbons 1996). Näitä ovat esimerkiksi auto-

tiet, katot, kävelytiet, kalliot sekä tiivis maa. Tyypillisesti läpäisemättömien pintojen määrä kasvaa urbanisaation myötä, joten niiden osuutta käytetään kuvaamaan kaupungistumisen astetta (Arnold & Gibbons 1996; Brabec ym. 2002; Ruth 2004). Vaikka läpäisemätön pinta ei itsessään lisää metallien määrää, se kerää valuma-alueella ilmaperäistä laskeumaa, joka yleensä huuhtoutuu sadeveden mukana suoraan uomiin (Arnold & Gibbons 1996). Lisäksi Arnold ja Gibbonsin (1996) mukaan imeytymisen estyessä maannoksen luonnollinen vesi-puhdistustoiminta estyy, jolloin epäpuhtaudet pääsevät vesistöön eivätkä pidäty maaperään.

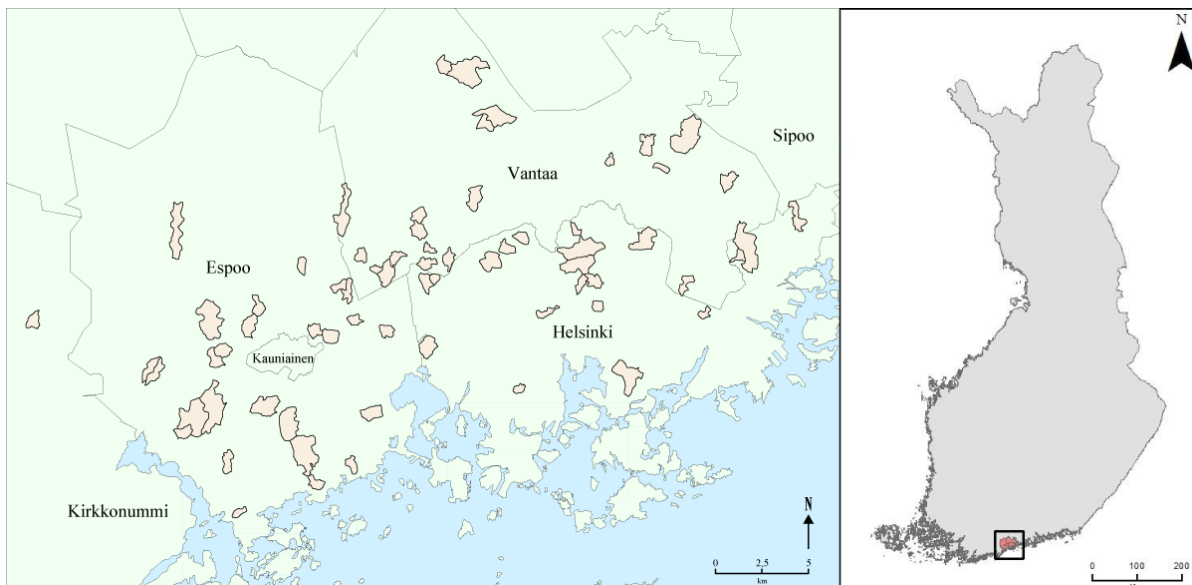
Läpäisemättömän pinnan määrälle on luotu kynnsarvoja, joiden perusteella jokien todennäköistä vedenlaatua on ennustettu. Schuelerin (2003) mukaan jo 10 % läpäisemättömän pinnan osuus heikentää vedenlaatua ja 25 % osuuden kohdalla vedenlaatu kärsii vakavasti. Metallipitoisuuksille saatu TIA:n kynnsarvo on 50 % (Horner ym. 1997, cit. Brabec ym. 2002), jonka ylittyessä pitoisuuksien ennustetaan suurenevan valuma-alueen vesissä merkittävästi. Kuitenkin Brabec ym. (2002) toteavat, ettei pelkistä raja-arvoista ole läpäisemättömän pinnan kohdalla hyötyä, vaan pintojenkin sijoittumisella valuma-alueelle on väliä. Jos metsän keskellä on soratie, vedet eivät virtaa siltä suoraan jokeen, vaan ne imeytyvät metsän maaperään. Myös muutamat valuma-alueen sisäiset hulevesien käsittelytekniikat perustuvat läpäisevän ja läpäisemättömän pinnan sijoitteluun niin, että vesi ei virtaa läpäisemättömiltä pinnoilta suoraan vesistöön (Ahponen 2005).

Suurimmat metallipitoisuudet on tyypillisesti löydetty valuma-alueilta, joilla on suuria osuuksia läpäisemättömiä pintoja (Stucker 2013). Tosin samassa tutkimuksessa TIA:n ja metallipitoisuuksien välillä ei havaittu merkitseviä korrelaatioita, mutta tuloksen pohdittiin johtuvan läpäisemättömien pintojen hajanaisuudesta valuma-alueilla. Kuusisto-Hjortin ja Hjortin (2013) mukaan läpäisemättömien pintojen osuutta voidaan käyttää potentiaalisen sinkki-, kupari- ja lyijykuorman ennustamiseen kaupunkipuroissa, sillä TIA:n ja metallien välillä todettiin merkitsevä korrelaatio. Vaikka tutkimus käsittelee kiintoainekseen sitoutuneita metalleja, on todennäköistä, että samanlainen riippuvaisuus löytyy myös liukoisista metalleista.

## 3 Aineisto ja menetelmät

### 3.1 Tutkimusalue

Tutkimus kohdistui 68 valuma-alueelle Suomessa Helsingin seudulla (kuva 4). Näytepisteet sijaitsivat pienillä valuma-alueilla, joiden maankäyttö vaihteli paljon ihmisen toiminnasta johtuen, mutta tutkimusongelmaan sopien. Tutkimusalueella muutamat keskusta-alueet oli rakennettu täyteen, jolloin pieni valuma-alue voi olla täysin tiheän asutuksen, katu- ja teollisuuden sekä palveluiden käytössä. Toisissa osissa oli taas harvaa asutusta, peltoja tai luonnontilaista metsää. Valuma-alueiden koko vaihteli ainoastaan 0,2–2,1 km<sup>2</sup> välillä, millä varmistettiin alueiden vertailukelpoisuus (liite 1).



Kuva 4. Tutkimuksen 68 valuma-alueita sijaitsevat Helsingissä, Espoossa, Vantaalla ja Kirkkonummella. Yksi valuma-alue ulottui hiukan Sipoon puolelle (vasen kuva). Suuremmalla mittakaavalla valuma-alueet sijoittuivat Helsingin seudulle Etelä-Suomessa (oikea kuva; Mailammi 2014).

#### 3.1.1 Ilmasto

Helsingin seutu kuuluu väli-ilmastoon, jolla vaikuttavat niin Itämeren lämpötiloja tasaava vaikutus kuin Euraasian mantereisuus. Vuoden keskilämpötila on noin 5 °C ja keskimääräinen vuosisademäärä 600–700 mm (Pirinen ym. 2012). Elokuussa sataa tavallisesti eniten ja kuun keskimääräinen sademäärä on 80 millimetriä, vaikka myöhempi syksy on usein sateista aikaa rannikon läheisyyden vuoksi (Pirinen ja Kersalo 2009: 36). Talvella keskilämpötila laskee pakkasen puolelle, jolloin sadanta tulee lumena, mutta ohut lumipeite saattaa sulaa useamman kerran talven aikana (Ilmasto-opas 2013). Jos lunta on säilynyt keväälle,

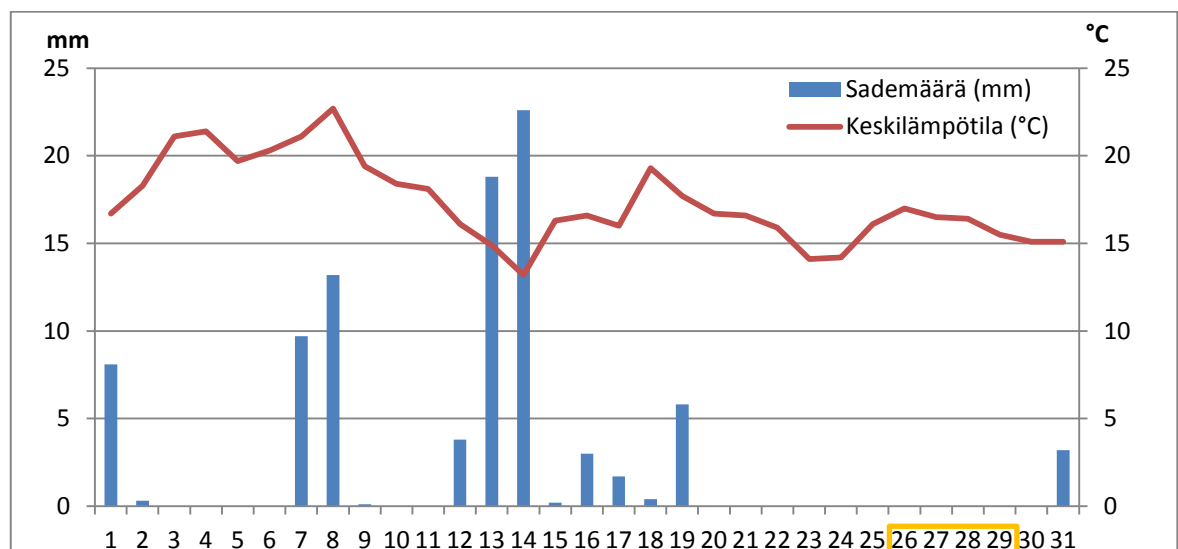
se sulaessaan saattaa aiheuttaa ylivaluntaa. Kevät on tyypillisesti vähäsateista aikaa (Pirinen ja Kersalo 2009: 36).

### 3.1.2 Maaperä ja topografia

Tutkimusalueen maaperä on suurimmaksi osaksi savea, mikä on eteläisessä Suomessa tavallista (GeoTIETO 2006; Mailammi 2014). Muuten maaperä alueella vaihtelee yleisimmistä moreenista ja kalliosta pienempiin alueisiin hietaa, hiekkaa, hiesua, turvetta ja liejua (Mailammi 2014). Helsingin seutu kuuluu rannikkoseudun alankoon eli maanpinnan korkeus jää alle 200 metriin vaihdellen merenpinnan tasosta 100 metriin. Alueella ei ole suuria korkeusvaihteluja, sillä valuma-alueiden keskimääräiset korkeuserot ovat 35 metriä (Mailammi 2014).

## 3.2 Vedenlaatuaineiston keruu

Vedenlaatuaineisto kerättiin valuma-alueiden näytepisteistä 26.–29.8.2013. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan ainakin kolme päivää edellisen sateen jälkeen, jotta näytteet olisivat kuivan ajan näytteitä ja täten kuvastaisivat parhaiten valuma-alueen maankäytön vaikutusta vedenlaatuun. Kyseinen elokuu oli normaalikautta keskimääräistä 1,5 °C lämpimämpi ja hyvin sateinen – sen aikana satoi yhteensä 91 mm (Ilmastokatsaus 2013) –, mutta sateet vähenivät loppukuusta ja aineistonkeruu onnistui vaadituin kriteerein (kuva 5).



Kuva 5. Elokuun 2013 päivittäiset sademäärät ja keskilämpötilat Helsinki-Vantaan lentokentällä Vantaalla (Ilmastokatsaus 2013: 13). Näytteenottopäivät 26.–29.8. on merkitty oranssilla rajauksella.

Näytepisteiltä otettiin sekä metalli- että kiintoainespitoisuusnäyte vedestä. Metallinäytettä varten käytettiin erityispuhtaita näytepulloja, jotka vielä huuhdeltiin näytteenottovedellä ennen varsinaista näytteenottoa pullon epäpuhtauksien minimoimiseksi. Vesinäytepullojen säilytykseen ja kuljetukseen käytettiin kylmälaukkuja, joka piti näytepullot lähellä jääkaappilämpötilaa näytteenoton ajan. Lisäksi näytteenottopaikoilla mitattiin veden sähkönjohtokyky, pH sekä happipitoisuus YSI Professional Plus –anturilaitteella, joka oli kalibroitu ennen näytteenottoa. Laitteen anturin annettiin olla vedessä kymmenen minuuttia ennen tuloksen lukemista, jotta lukemat olivat varmasti kyseisen ympäristön tasolla eivätkä esimerkiksi jäänteitä edellisestä mittauksesta. Näytteenottokierroksen aikana tutkimuksen valuma-alueiden määrä laski aiotusta 81 kappaleesta 68:aan, sillä kaikilta valuma-alueilta ei saatu kerättyä metallinäytteitä.

### 3.3 Laboratorioanalyysit

Vesinäytteistä analysoitiin laboratoriossa kiintoainespitoisuudet suodattamalla standardin SFS-EN 872 (1996) mukaisesti. Liukoisten metallien pitoisuudet määritettiin ICP-MS-laitteella (7500ce/cx, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, USA) standardien ISO 17294-1 (2004) ja ISO 17294-2 (2003) mukaisesti. Analyysit tehtiin vanadiinista (V), kromista (Cr), mangaanista (Mn), raudasta (Fe), nikkelistä (Ni), kuparista (Cu), sinkistä (Zn), arseenista (As), kadmiumista (Cd), lyijystä (Pb) ja tinasta (Sn). Analyysit tehtiin normaalien laadunvalvontastandardien mukaan kerättyjen vesinäytteiden lisäksi muutamille nollanäytteille sekä vertailunäytteelle. Metallipitoisuusmittauksien määrittämisraajat (taulukko 4) alittavat tulokset korvattiin tilastollisissa analyysissä määrittämisrajan ja nollan keskiarvolla.

Taulukko 4 . Liukoisten metallipitoisuuksien määrittämisraajat ICP-MS-laitteella tehdyssä analyysissä.

Metalli	määrittämisraja (pbb)	Metalli	määrittämisraja (pbb)
Al	2,5104	Cu	0,0696
V	0,0191	Zn	0,2885
Cr	0,1251	As	0,0222
Mn	0,0683	Cd	0,0117
Fe	0,1207	Sn	0,0038
Ni	0,0688	Pb	0,014

### 3.4 Maankäytön, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan määrittäminen

Niin maankäyttöluokkien osuudet, asukastiheys kuin läpäisemättömän pinnan määrä analysoitiin valuma-alueilta käyttäen ArcGIS-ohjelmiston (ESRI, Redlands, CA) ArcMAP 10.2.1 –ohjelmaa. Valuma-alueajaukset ovat peräisin Masi Mailammelta ja Maija Takalta. Valuma-alueiden asukasmäärät hankittiin HSY:n Seutu-CD’13:n Rakennuskohtaisesta asukasmäärä -aineistosta sekä Kirkkonummen valuma-alueen osalta Masi Mailammin Pro gradusta (2014). Maankäytön määrittämisessä käytettiin Suomen ympäristökeskuksen CORINE Land Cover 2012 -aineistoa (SYKE 2014). Läpäisemättömän pinnan osuudet valuma-alueilla analysoitiin Imperviousness 2012 –aineistosta (EEA 2015). Kaikista aineistoista pyrittiin käyttämään vesinäytteiden keruun kanssa mahdollisimman samanaikaisia versioita, jotta ne vastasivat silloista tilannetta ja analyysien tulokset olivat mahdollisimman todennukaiset. Aineistot olivat alun perin eri koordinaatistoissa (taulukko 5), mutta ne muutettiin Yhtenäiskoordinaatistoon, joka oli valuma-alueajauksen spatiaalinen viitekehys.

Taulukko 5. Tutkimuksessa käytettyjen aineistot, niiden alkuperäiset koordinaatistot, aineistojen kuvaamat vuodet, lähteet sekä dataformaatit.

Aineisto	Koordinaattijärjestelmä	Vuosi	Lähde	Dataformaatti
Rakennuskohtainen asukasmäärä	ETRS-GK25	2013	HSY:n SeutuCD’13	TAB
CORINE Land Cover	ETRS-TM35FIN	2012	SYKE	SHAPEFILE
Imperviousness	ETRS-TM35FIN	2012	EEA	GEOTIFF
Peruskartta	ETRS-TM35FIN	2010	Maanmittauslaitos	TIFF

#### 3.4.1 Maankäyttö

Tutkimuksen maankäyttöluokitus tehtiin SYKE (2012) CORINE-aineiston luokkien (liite 2; SYKE 2005) pohjalta Mailammin (2014) luokitusta apuna käyttäen. Luokituksessa pyrittiin erottamaan vedenlaatuun mahdollisesti vaikuttavat maankäyttöluokat sopivalla tarkkuudella tutkimuksen mittakaavaan nähden. Tutkimuksessa ei siis käytetty erottelua ”metsä-pelto-urbaani”, vaan urbaanilta alueelta eroteltiin asutus, liikenne, puistot, palvelut sekä teollisuus omiksi maankäyttöluokikseen (taulukko 6).



Taulukko 6. Tutkimuksessa käytetty maankäyttöluokitus ja eri luokkia CORINE-aineistossa vastaavat luokat (liite 2).

<b>Maankäyttöluokka</b>	<b>Vastaavat luokat CORINE-aineistossa</b>
Tiiviisti rakennetut asuinalueet	1.1.1
Väljästi rakennetut asuinalueet	1.1.2
Teollisuuden ja palveluiden alueet	1.2.1 ja 1.3
Liikennealueet	1.2.2, 1.2.3 ja 1.2.4
Puistomaiset ja niittymäiset alueet	1.4
Maatalousalueet	2
Metsät	3
Suot	4
Vesialueet	5

CORINE-rasteriaineistosta leikattiin valuma-aluerajaustasolla valuma-alueiden sisäiset maankäytöt ArcMap 10.2.1 –ohjelmassa. Maankäyttö luokiteltiin sen jälkeen uudestaan tutkimuksen mukaiseksi ja jokaisen valuma-alueen maankäyttöosuudet muutettiin taulukoksi. Saadut maankäyttömuotojen pinta-alat siirrettiin laskentaohjelman taulukkoon, jossa ne jaettiin koko valuma-alueen pinta-alalla prosenttiosuudeksi.

### 3.4.2 Asukastiheys

SeutuCD’13:n Rakennuskantainen väestömäärä -aineistosta muutettiin ensin koordinaatisto MapInfo 11.5 –ohjelmalla ETRS-GK25-koordinaattijärjestelmästä Yhtenäiskoordinaatistoon. Samalla tab-tiedostomuodossa ollut aineisto käännettiin ohjelman ”Universal translator” –työkalulla shapefile-muotoiseksi. Tiedosto avattiin ArcMap 10.2.1 -ohjelmaan ja leikattiin valuma-aluerajaustasolla. Jokaisen yksittäisen valuma-alueen rakennukset eli asukastietoa sisältävät pisteet valittiin valintatyökalulla, niiden asukasmäärä summattiin ja tämä tieto syötettiin laskentaohjelman taulukkoon. Valuma-alueiden asukasmäärät jaettiin niiden koolla, joka poimittiin myös ArcMap 10.2.1 –ohjelmasta valuma-aluerajaustason ominaisuustiedoista. Saadut osamäärät olivat valuma-alueiden asukastiheydet.

### 3.4.3 Läpäisemätön pinta

Imperviousness 2012 -rasteriaineistosta leikattiin valuma-aluerajaustasolla valuma-alueiden läpäisemättömän pinnan osuudet. Ne haettiin ”Zonal Statistics as Table” –työkalun avulla summa-solusta laskentaohjelman taulukkoon. ArcMap 10.2.1:n luokittelutyökalun avulla luokiteltiin erikseen 101 ja 102 –luokat, jotka olivat aineiston epävarmoja sekä luokittelemattomia luokkia. Niiden summaosuudet miinustettiin pois alun perin saa-

dusta summasta. Tämä erotus jaettiin solujen määrällä, jolloin saatiin valuma-alueen peittävyysprosentti. Lopuksi 102-luokan tulokset korjattiin arvioimalla ne 80 % peittävyyksiksi peruskartan avulla. Tuloksena saatiin läpäisemättömän pinnan osuus prosentteina kullakin valuma-alueella.

### **3.5 Aineiston analyysimenetelmät**

Aineiston tilastollinen ja alueellinen analyysi suoritettiin R-ohjelman versiolla 3.1.1 (R Core Team 2014). Muuttujien välisiä riippuvaisuuksia tarkasteltiin Spearmanin korrelaatiokertoimella, koska se soveltuu myös epänormaalisti jakautuneiden aineistojen käsittelyyn. Se auttoi lisäksi tutkimaan ympäristömuuttujien multikollineaarisuutta eli niiden keskinäisiä voimakkaita riippuvaisuussuhteita, jotka voivat vääristää mallien tuloksia (Vehkalahti 2010). Jos kahden ympäristömuuttujan välinen korrelaatiokerroin oli yli  $|0,7|$ , niistä vähemmän vaihteluita selittävä muuttuja jätettiin pois mallista tai ne korvattiin summa-  
muuttujalla.

#### **3.5.1 Yleistetyt lineaariset mallit**

Yleistettyjä lineaarisia malleja (GLM) käytettiin vaste- ja ympäristömuuttujien välisten suhteiden analysointiin. Ne ovat lineaarisia malleja siitä parempia, että ne toimivat hyvin myös epänormaalisti jakautuneiden aineistojen kanssa ilman muunnoksia ja ottavat huomioon niin lineaarisen kuin käyräviivaisen suhteen toisen asteen termejä käytettäessä (Oksanen 2003). Menetelmää on hyödynnetty aiemmin esimerkiksi vesien ravinnepitoisuuksien mallintamiseen (Mailammi 2014).

Metallipitoisuuksien vaihteluita analysoitiin yksittäisten ympäristömuuttujien malleilla ensimmäisen sekä toiseen asteen termein ja monimuuttujamalleilla. Malleissa käytettiin todennäköisyysjakaumana Gamma-jakaumaa, sillä kyseessä olivat pitoisuudet. Tietyissä tapauksissa se ei toiminut, jolloin metallipitoisuudelle tehtiin virhejakauman normaaliksi korjaava logaritmimuunnos ja malli rakennettiin normaalijakaumaan pohjautuen. Monimuuttujaisissa malleissa käytettiin täydestä mallista lähtevää termien takaapäin askeltavaa poistoa sekä osittain eteenpäin valikoivasti, jotta mallista saadaan parhaiten todellisuutta kuvaava. Jokainen tilastollisesti merkitsemätön termi poistettiin (toisen asteen termi ennen ensimmäisen asteen termiä) tai lisättiin yksi kerrallaan, kunnes jäljellä oli vain merkitseviä

termejä. Tosin jos toisen asteen termi oli merkitsevä, ensimmäisen asteen termi jäi merkitsemättömänäkin jäljelle malliin.

Luotujen mallien pätevyyttä tutkittiin tilastollisen merkitsevyyden, selitysasteen ( $D^2$ ) sekä AIC-arvon avulla. Tilastollinen merkitsevyys laskettiin F-testin avulla ja tuloksena saadun p-arvon ollessa yli 0,05 kyseinen muuttuja on tilastollisesti merkitsevä. Selitysaste laskettiin kaavalla

$$D^2 = \frac{(\textit{kokonaishajonta} - \textit{residuaalihajonta})}{\textit{kokonaishajonta}}$$

Mitä suurempi selitysaste oli, sitä paremmin malli kuvasti todellisuutta. AIC-arvo (Akaiken informaatiokriteeri) taas kuvasi informaation menetystä sovitettaessa mallia todellisuuteen ja se pieneni mallin parantuessa (Akaike 1974).

### 3.5.2 Hierarkkinen ositus

Ympäristömuuttujien suhteellisia vaikutuksia analysoitiin hierarkkisella osituksella. Siinä vastemuuttujan vaihteluita selitetään ympäristömuuttujien yksittäisillä ja yhteisillä osuukilla. Analyysi kertoo selkeästi, mikä on kunkin muuttujan todennäköisin osuus vastemuuttujan vaihteluissa. Muuttujien välinen multikollineaarisuus ei haittaa ja analyysi ottaa huomioon erilaiset mallit, mikä on työlästä tavallisessa regressiotarkastelussa (MacNally 2002: 1398). Analyysimenetelmää on käytetty esimerkiksi Mailammen (2014) vedenlaatu-tutkimuksessa. Hierarkkinen ositus suoritettiin R-ohjelman hier.part-paketilla (Walsh & MacNally 2003) ja sen hyvyyden kriteeriksi valittiin selitysaste.

Hierarkkisessa osituksessa ympäristömuuttujien määrä voi olla maksimissaan 12, joten tutkimuksessa käytetyistä 14 muuttujasta (maankäyttömuodot, vedenlaadun muuttujat, asukastiheys sekä läpäisemätön pinta) oli karsittava. Absoluuttinen happipitoisuus pudotettiin ensimmäisenä kokonaan pois analyyseista, sillä se ei ollut muissa analyyseissa selittänyt vaihteluita suhteellista happipitoisuutta paremmin. Analyysit tehtiin lopulta kahteen kertaan: jättämällä ensin ympäristömuuttujista pH pois ja toiseksi pudottamalla suhteellinen happipitoisuus analyyseista. Tietenkään tällöin suhteelliset vaikutukset eivät olleet suoraan verrannollisia näiden kahden analyysin välillä, mutta kuvastavat silti hyvin ympäristömuuttujien suhteellisia vaikutuksia eikä yhtään muuttujaa täytynyt jättää kokonaan pois.

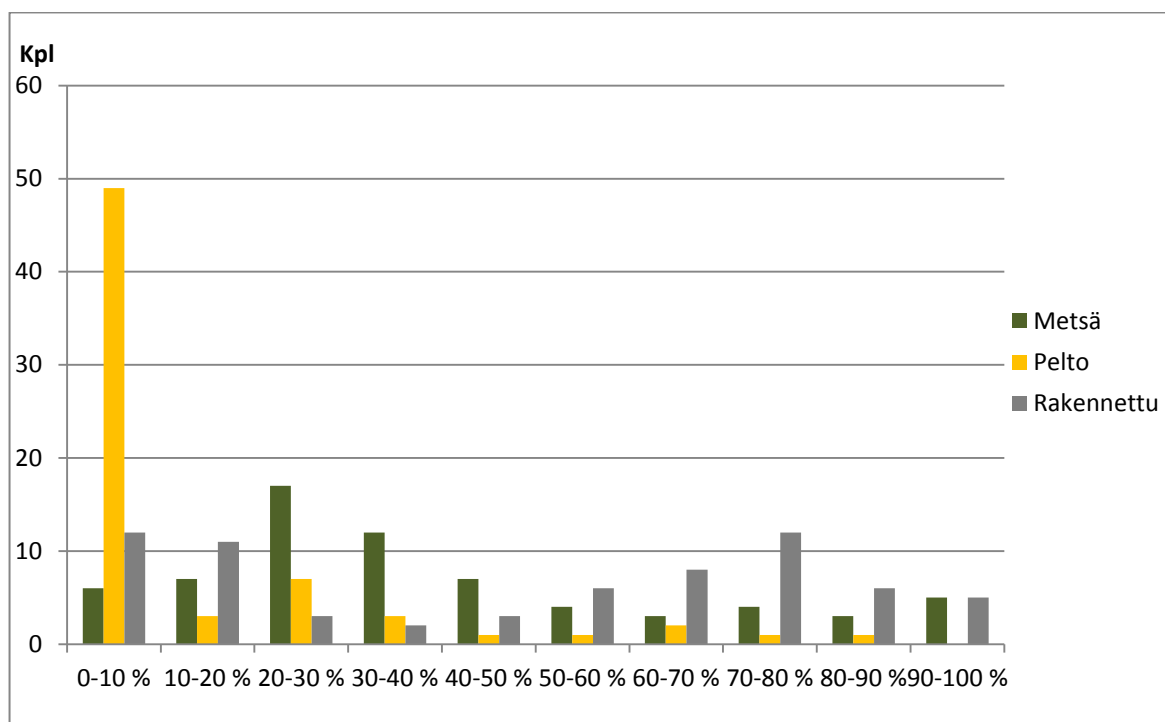
## 4 Tutkimustulokset

### 4.1 Ympäristömuuttujien vaihtelu tutkimusalueella

Tutkimuksen ympäristömuuttujia olivat maankäyttömuodot, asukastiheys, läpäisemätön pinta sekä vedenlaadun muuttujat kiintoainespitoisuus, sähkönjohtokyky, happipitoisuus (absoluuttinen ja suhteellinen) ja veden pH. Vastemuuttujina toimivat veden liukoiset metallipitoisuudet alumiinin, vanadiinin, kromin, mangaanin, raudan, nikkelin, kuparin, sinkin, arseenin, kadmiumin ja lyijyn osalta.

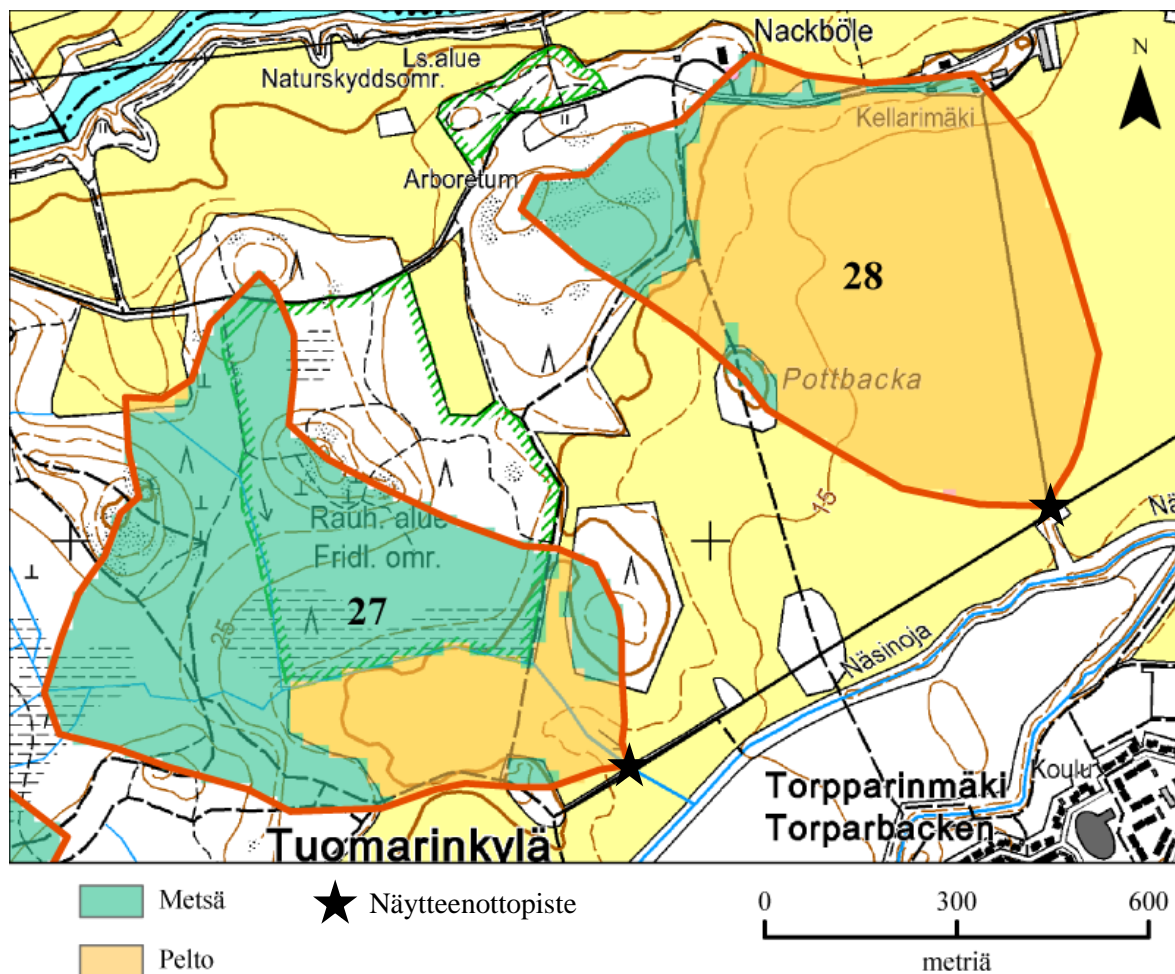
#### 4.1.1 Maankäyttömuodot, asukastiheys ja läpäisemätön pinta

Rakennetun alueen eli liikenteen, teollisuuden ja asutuksen osuus tutkituista valuma-alueista oli 0,0–96,3 prosenttia, peltujen osuus 0,0–83,9 prosenttia ja metsän 3,7–100,0 prosenttia. Maankäytöltään erilaisten valuma-alueiden jakauma tutkimuksessa oli suhteellisen tasainen (kuva 6), mikä sopi hyvin tutkimusongelmaan. Vaikka tässä valuma-alueiden maankäyttöä kuvataan kolmen maankäyttömuodon avulla, niille käytetty maankäyttöluokitus sisälsi yhdeksän luokkaa (taulukko 6), joista kuitenkin kaksi (järvet ja suot) jätettiin lopullisista analyyseistä pois niiden puuttuessa lähes kaikilta alueilta.



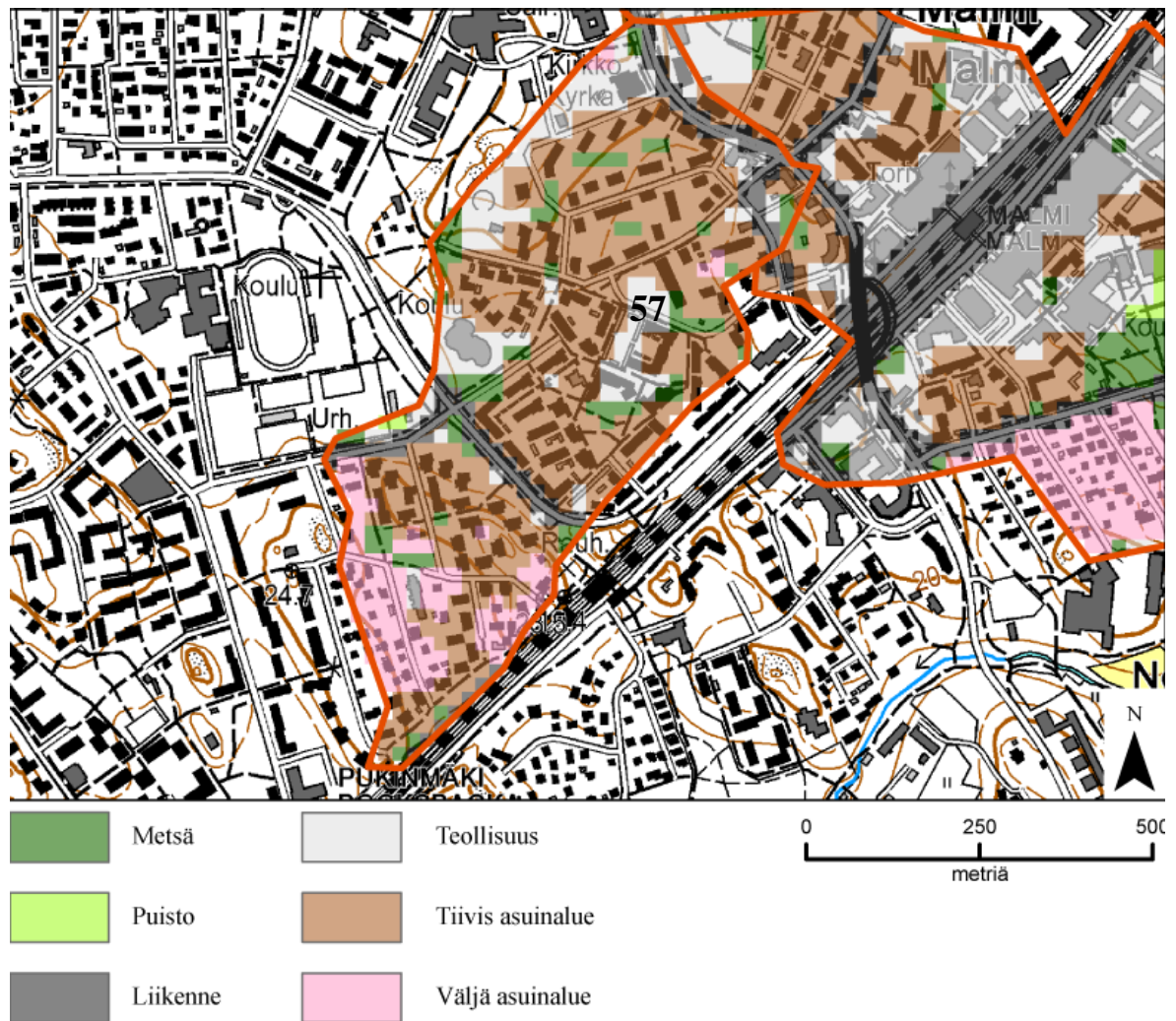
Kuva 6. Tutkimuksen valuma-alueet luokiteltuna kolmen tärkeimmän maankäyttömuodon osuuden mukaisesti. Yhdelläkään valuma-alueella ei ollut yli 90 prosenttia peltoa johtuen valuma-alueiden sijoittumisesta Helsingin seudulle.

Suurin osa peltovaltaisista valuma-alueista sijaitsi Vantaalla, mutta kaikista suurin pelto-osuus oli Helsingin Haltialassa (kuva 7). Siellä peltoa oli 83,9 % pinta-alasta, kun loppu alue oli metsää ja pieniltä osin väljää asutusta. Vieressä sijaitsi metsävaltainen valuma-alue, jolla metsä hallitsi maankäytöstä kolme neljäsosaa lopun ollessa peltoa (kuva 8). Tutkimuksen loput metsäisimmät valuma-alueet sijaitsivat muualla Helsingissä, Espoossa ja Vantaalla.



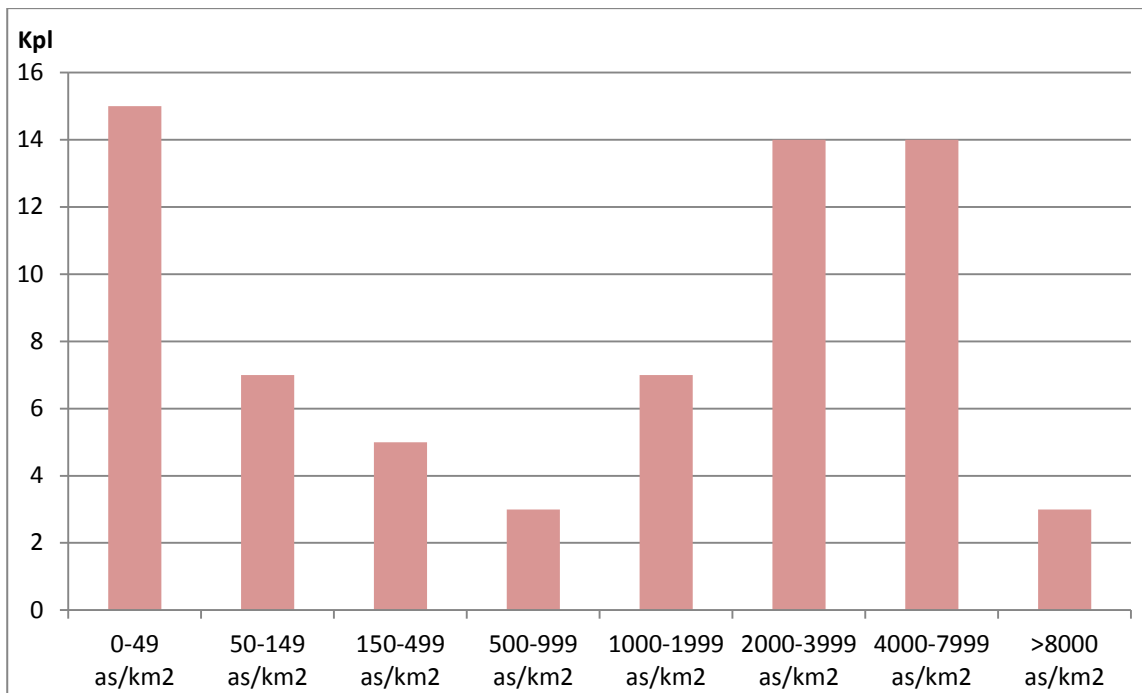
Kuva 7. Peltovaltainen (alue 28) ja metsävaltainen (27) valuma-alue Helsingissä. Peltovaltaisella alueella maankäyttö koostuu pellostä (83,9 %), metsästä (15,9 %) sekä pienestä osasta väljää asutusta (0,2 %), kun taas valuma-alueella 27 suurin osa pinta-alasta on metsää (77,8 %) ja loppu osa peltoa (22,2 %). Näytteenottpisteet on merkitty mustalla tähdellä karttaa. (Pohjakartta: Maanmittauslaitos 2010).

Tiiviisti rakennettuja alueita oli niin Espoossa, Helsingissä kuin Vantaalla. Ne olivat enimmäkseen asutusta, mutta osassa oli suuria teollisuus- tai palvelualueita. Yksi asutusvaltainen rakennettu alue sijaitsi Helsingin Pukinmäessä (kuva 8). Valuma-alueesta oli rakennettu 91,8 % ja asuinalueita koko pinta-alasta oli 68,2 %.



Kuva 8. Tiiviisti rakennettu valuma-alue numero 57 Helsingin Pukinmäessä. Alueesta 57,1 % oli tiivistä asutusta, 15,1 % teollisuutta ja palveluita, 11,1 % väljää asutusta ja 8,5 % liikenteen alueita. Kokonaisuudessaan alueesta oli siis rakennettu 91,8 %. Osa tutkimuksen valuma-alueista sijaitsi vierekkäin, kuten Pukinmäen (keskellä) ja Malmin valuma-alueet (itäpuolella). (Pohjakartta: Maanmittauslaitos 2010).

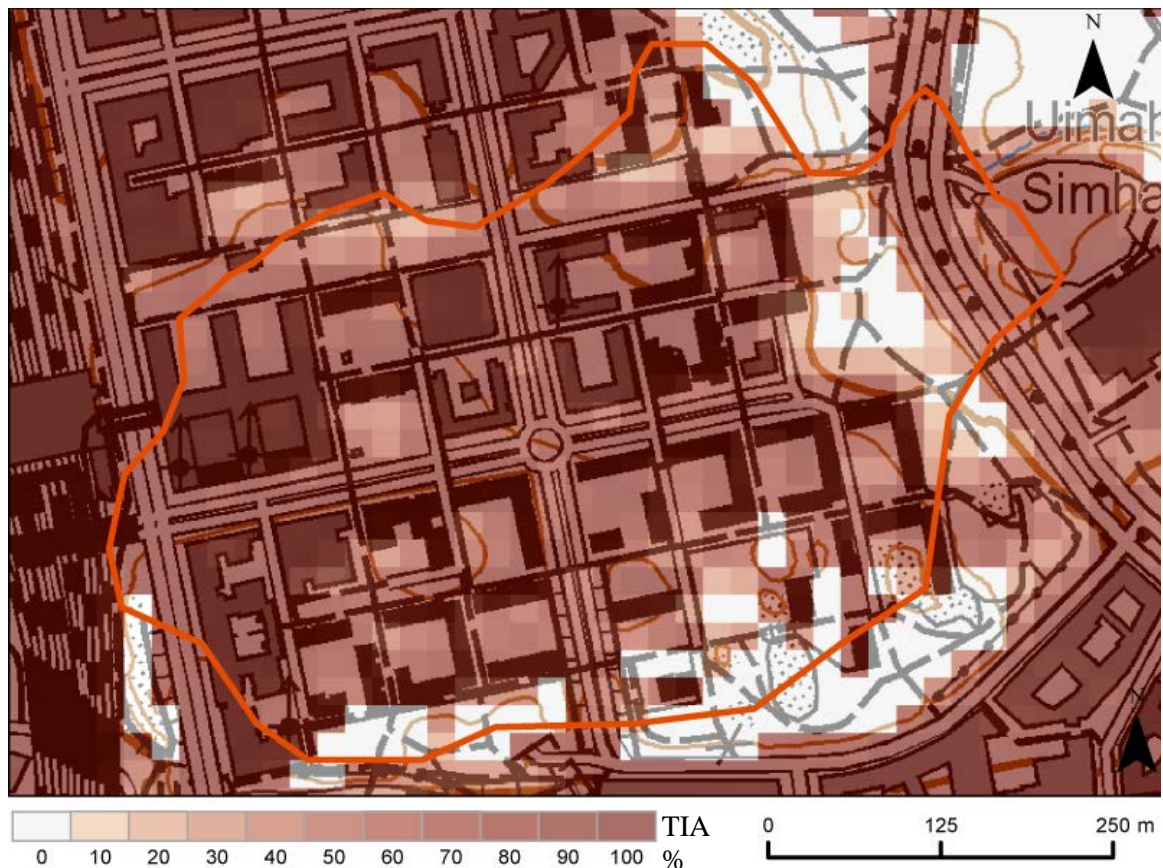
Vuonna 2013 valuma-alueiden asukastiheydet vaihtelivat 0–13 800 as/km<sup>2</sup> keskiarvoisen asukastiheyden ollessa 2492 as/km<sup>2</sup>. Suurin osa valuma-alueista oli tiiviisti asutettuja (2000–7999 as/km<sup>2</sup>), mutta myös harvan asutuksen (0–49 as/km<sup>2</sup>) luokka oli suuri (kuva 9). Valuma-alueiden asukastiheyksien mediaani oli 1797 asukasta neliökilometrillä. Tiheintä asutus oli Helsingin Itä-Pasilassa (13815 as/km<sup>2</sup>), kun taas täysin asuttamattomat alueet olivat metsä-, pelto- tai teollisuusvaltaisista valuma-alueista Espoossa (Kuurinniitty), Helsingissä (Haltiala, Itäsalmi ja Paloheinä) ja Vantaalla (Viinikkala).



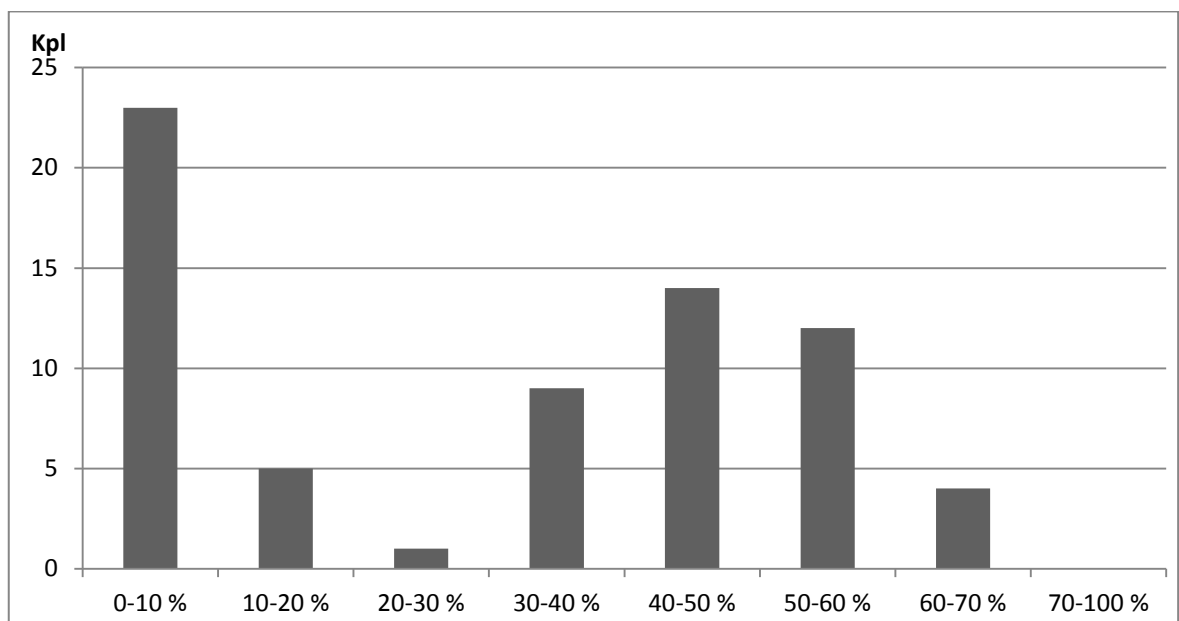
Kuva 9. Valuma-alueiden jakaantuminen asukastiheyksien perusteella. Lukumäärältään eniten oli harvan asutuksen valuma-alueita (0–49 as/km<sup>2</sup>), mutta lähes yhtä paljon oli tiheän asutuksen alueita (2000–3999 ja 4000–7999 as/km<sup>2</sup>).

Maankäyttömuotoja seuraavan läpäisemättömän pinnan määrä vaihteli paljon valuma-alueilla, sillä se oli tyypillisesti pienimmillään metsissä sekä pelloilla ja suurimmillaan liikenteen, teollisuuden ja tiheän asutuksen alueilla. Läpäisemätöntä pintaa ei prosentuaalisesti ollut yhtään metsäisillä alueilla kuten Espoon Espoonkartanossa. Suurimmillaan keskimääräinen läpäisemättömän pinnan osuus oli 70,0 % Itä-Pasilassa (kuva 10). Valuma-alueiden jakaumassa suurimpana luokkana olivat vähäisen läpäisemättömän pinnan valuma-alueet, mutta keskimääräisesti valuma-alueilla oli läpäisemätöntä pintaa 38,1 % eli noin kolmannes kokonaispinta-alasta (kuva 11).





Kuva 10. Läpäisemättömän pinnan osuus (TIA) oli valuma-alueista suurin Itä-Pasilassa valuma-alueella numero 36. Tämä johtuu alueen tiiviistä rakentamisesta asutuksen, teollisuuden sekä palveluiden ja liikenteen käyttöön. Kuitenkin esimerkiksi alueen itälaidalla on metsämaista puistoa, joten koko alueen läpäisemättömän pinnan osuus ei nouse 70 % korkeammaksi. (Pohjakartta: Maanmittauslaitos 2010).



Kuva 11. Eri valuma-alueiden jakaantuminen suhteessa keskiarvoiseen läpäisemättömään pintaan. Millään valuma-alueista läpäisemättömän pinnan osuus ei ylittänyt 70 %, koska kaikilla oli alueita ruohikkoa tai metsää.



#### 4.1.2 Valuma-alueiden vedenlaadun muuttujat

Lopulliset liukoisten metallien näytemäärät ja määrittämissrajat ylittäneiden näytteiden lukumäärät vaihtelivat eri metallien välillä (taulukko 7). Koska tinan pitoisuudet ylittivät määrittämissrajat vain kahdessa näytteessä, se jätettiin pois analyysistä. Muiden liukoisten metallien pitoisuuksien tunnusluvut kuvaavat ainoan näytteenottokerran tuloksia. Metallien pitoisuudet ovat yksikössä µg/l eli ppb. Tilastollisiin analyysihin otettiin mukaan myös määrittämissrajan alittaneet pitoisuudet, jotka korjattiin vastaamaan määrittämissrajan ja nollan keskiarvoa. Pitoisuudet eivät olleet normaalisti jakautuneita (liite 3), joten ne käsiteltiin gamma-virhejakaumalla.

Taulukko 7. Helsingin seudun pienten valuma-alueiden liukoisten metallipitoisuuksien näytteiden ja määrittämissrajan ylittäneiden näytteiden määrä sekä pitoisuuksien tunnuslukuja: keskiarvo, minimi ja maksimi, mediaani ja vaihteluväli elokuulta 2013. Minimiarvo-kohdassa suluissa on pienin määrittämissrajan ylittänyt pitoisuus, jos pitoisuuksia oli jäänyt määrittämissrajan alle analyysissä. Vaihteluväli on kuitenkin laskettu suluttomalla minimiarvolla.

	Näytteitä	Määrittämissrajan ylittäneitä	Minimi (ppb)	Maksimi (ppb)	Vaihteluväli (ppb)	Mediaani (ppb)	Keskiarvo (ppb)
Alumiini	68	68	5,384	228,025	222,641	42,112	53,280
Vanadiini	68	68	0,025	1,762	1,737	0,349	0,415
Kromi	68	64	0,063 (0,146)	2,953	2,891	0,413	0,648
Mangaani	68	68	0,190	250,660	250,470	35,100	51,381
Rauta	68	68	1,666	2067,647	2065,981	158,593	259,005
Nikkeli	68	68	0,071	16,053	15,982	1,747	2,191
Kupari	68	65	0,035 (0,189)	12,055	12,021	2,424	2,781
Sinkki	68	67	0,144 (0,331)	89,453	89,308	9,996	13,653
Arseeni	68	67	0,011 (0,051)	2,240	2,229	0,396	0,486
Kadmium	67	43	0,006 (0,012)	3,383	3,337	0,018	0,120
Lyijy	65	51	0,007 (0,018)	0,969	0,962	0,046	0,085

Laboratoriossa määritetty kiintoainespitoisuus sekä kentällä mitatut pH, happipitoisuus ja sähkönjohtokyky toimivat tilastollisissa analyysissä ympäristömuuttujina. Kiintoainespitoisuus saatiin määritettyä 67 valuma-alueelta, kun taas muut vedenlaadun muuttujat analysoitiin onnistuneesti kaikilta valuma-alueilta. Taulukosta 8 löytyvät näiden muuttujien keskeiset tilastolliset tunnusluvut, jotka laskettiin eri valuma-alueiden tuloksista.

Taulukko 8. Helsingin seudun pienten valuma-alueiden vedenlaadun muuttujien keskeiset tilastolliset tunnusluvut elokuun 2013 näytteistä.

Muuttuja	Minimi	Maksimi	Vaihteluväli	Mediaani	Keskiarvo
Sähkönjohtokyky ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	67,0	1144,0	1077,0	372,0	371,42
Veden pH	6,12	8,86	2,740	7,635	-
Happipitoisuus (%)	1,1	272,2	271,1	76,25	73,86
Happipitoisuus (mg/l)	0,11	24,88	24,77	8,15	7,92
Kiintoainespitoisuus (mg/l)	0,259	1082,700	1082,441	12,240	36,396

## 4.2 Tilastollinen ja alueellinen analyysi

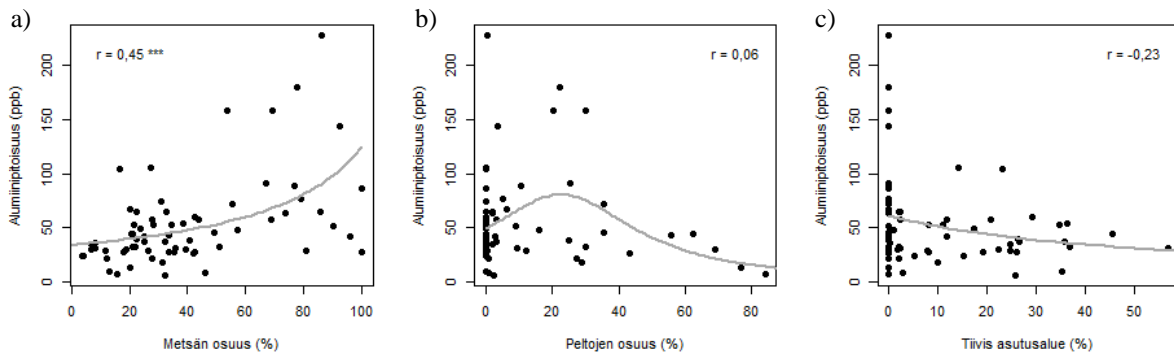
Aineistolle tehtiin tilastollista ja alueellista analyysia käyttäen valuma-alueiden liukoisia metallipitoisuuksia vastemuuttujina. Seitsemän maankäyttömuotoa, asukastiheys, läpäisemätön pinta, kiintoainespitoisuus, pH, absoluuttinen ja suhteellinen happipitoisuus sekä sähkönjohtokyky toimivat analyysissa ympäristömuuttujina. Analyysien tilastollisesta merkitsevyydestä kerrotaan jatkossa seuraavin merkinnöin: \*\*\* = erittäin merkitsevä eli  $p < 0,001$ , \*\* = merkitsevä =  $p < 0,01$  ja \* = hieman merkitsevä =  $p < 0,05$ .

### 4.2.1 Multikollineaarisuus

Spearmanin korrelaatiokertoimen avulla määritettiin ympäristömuuttujien väliset riippuvaisuudet ennen GLM-mallien rakentamista, sillä vahvat muuttujien väliset korrelaatiot heikentävät mallin toimintaa. Vahvan korrelaation rajana pidettiin  $r > |0,7|$  ja tarvittaessa muuttujia jätettiin pois malleista tai ne korvattiin summamuuttujilla. Muutamat ympäristömuuttujat olivat vahvasti korreloituneita keskenään (liite 4). Näistä asukastiheys oli voimakkaasti korreloitunut TIA:n, pellon sekä tiiviin asutuksen kanssa. Yksinkertaisimpana ratkaisuna asukastiheys jätettiin pois malleista, sillä se tulee malleihin välillisesti maankäyttömuotojen kautta. Toiseksi TIA oli analyysin mukaan vahvassa riippuvaisuussuhteessa liikenne-, teollisuus- ja tiiviin asutuksen alueiden kanssa. Tämä multikollineaarisuus ratkaistiin korvaamalla malleissa nämä neljä muuttujaa niiden summamuuttujalla. Viimeisenä multikollineaarisuutena ympäristömuuttujien välillä oli hapen absoluuttisen ja suhteellisen osuuden hyvin voimakas korrelaatio. Ratkaisuna absoluuttinen happipitoisuus jätettiin malleista pois, sillä sen korrelaatiokertoimet olivat eri metallipitoisuuksien suhteen pienempiä kuin suhteellisen happipitoisuuden eli se vaikutti selittävän paremmin pitoisuuksien vaihteluita.

#### 4.2.2 Maankäytön vaikutukset kaupunkivesien metallipitoisuuksiin

Spearmanin korrelaation perusteella maankäyttöluokista metsä vaikutti erittäin merkittävästi Helsingin seudun kaupunkivesien alumiinipitoisuuksiin korrelaatiokerroin ollessa 0,45 eli pitoisuus vedessä todennäköisemmin kasvoi metsäalueiden lisääntyessä (kuva 12). Muilla maankäyttömuodoilla ei ollut merkitseviä korrelaatioita alumiinipitoisuuksien kanssa (liite 5).



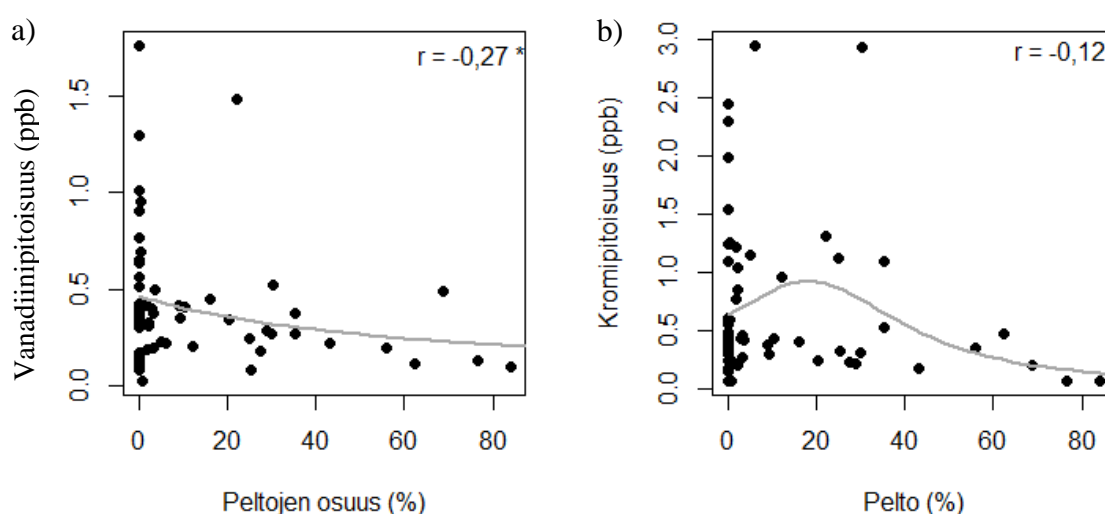
Kuva 12. Alumiinipitoisuuksien vaihtelut metsien (a), peltojen (b) sekä tiiviin asutusalueen (c) osuuden suhteen. Metsillä oli mallin mukaan alumiinipitoisuuksia kasvattava vaikutus, kun taas tiiviillä asuinalueella vähemmän merkittävä laskeva vaikutus. Peltojen määrän ja alumiinipitoisuuden suhde kuvastui mallissa käyräviivaisena vaikutuksen taittuessa noin 22 % kohdalla. Kuvien yläreunoissa on Spearmanin korrelaatiokerroin kullekin suhteelle.

Yhden muuttujan yleistetyissä lineaarisissa malleissa (GLM) maankäyttöluokista metsä (selitysaste 25,5 % \*\*\*), liikenne (selitysaste 6,8 % \*) ja tiivis asutusalue (7,9 % \*) ja väljä asutusalue (7,1 % \*) selittivät tilastollisesti merkittävästi ensimmäisen asteen termillään alumiinipitoisuuksia (taulukko 9). Toisen asteen termi oli tilastollisesti merkitsevä ainoastaan maankäyttöluokista pellolla ja sen selitysaste oli 16,6 % ( $p < 0,01$ ).

Taulukko 9. Yhden maankäyttömuuttujan GLM-mallien termien selitysasteet ja tilastolliset merkitsevyydet liukoisten metallipitoisuuksien vaihtelulle valuma-alueilla elokuussa 2013. Jos termi ei ollut merkitsevä mallissa, solussa on selitysasteen tilalla  $p > 0,05$ .

Muuttuja		Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni
Metsä	1. aste	25,5***	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	11,5*
Pelto	1. aste	$p > 0,05$	7,9*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	8,3*	$p > 0,05$
	2. aste	16,6**	$p > 0,05$	12,4*	$p > 0,05$	15,3*	$p > 0,05$
Puisto	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Liikenne	1. aste	6,8*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Teollisuus	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Tiivis asutus	1. aste	7,9*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Väljä asutus	1. aste	7,1*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$

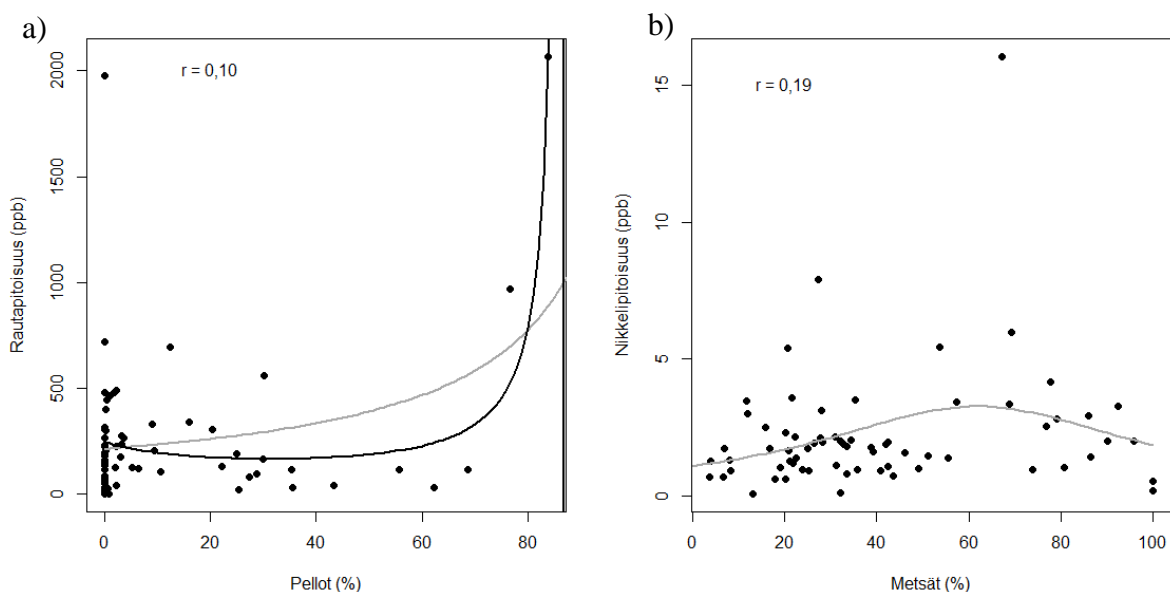
Vanadiinipitoisuudet korreloivat hieman merkitsevästi pellon määrän sekä liikenteen kanssa. Peltojen määrän kasvaessa vanadiinipitoisuudet laskivat (korrelaatiokerroin  $-0,27$ ), kun taas liikenteen kohdalla alueiden lisääntyminen johti pitoisuuksien kasvamiseen (korrelaatiokerroin  $0,27$ ; kuva 13a). Yhden muuttujan malleissa pelkästään peltoalueella oli merkitseviä termejä, sillä sen ensimmäisen asteen termi selitti vanadiinipitoisuuksien vaihteluista 7,9 % \*.



Kuva 13. Vanadiinipitoisuuden suhde peltojen prosentuaaliseen määrään (a) sekä kromipitoisuuden suhde peltojen osuuteen (b). Harmaa käyrä on kuvassa a) ensimmäisen asteen GLM-malli, kun taas kuvassa b) se on toisen asteen malli.

Kromipitoisuudet eivät olleet minkään maankäyttöluokan kanssa merkitsevästi riippuvaisia. Pelto oli yhden muuttujan GLM:ssä ainoa tilastollisesti merkitsevä ympäristömuuttuja toisen asteen terminä ja selitti kromipitoisuuden vaihteluista 12,4 % hieman merkitsevästi. Liukoisen kromin pitoisuus vaikuttaa ensin suurenevan peltoalueiden osuuden kasvaessa 20 prosenttiin saakka, mutta laskevan sitten (kuva 13b).

Ainoastaan peltojen osuus oli hieman merkitsevästi korreloitunut mangaanipitoisuuksien kanssa korrelaatiokerroimen ollessa 0,26. Yhden muuttujan yleistetyissä lineaarisissa malleissa millään maankäyttöluokalla ei ollut merkitseviä termejä. Rautapitoisuudet eivät olleet merkitsevästi korreloituneita minkään maankäyttöluokan kanssa. Pellolla oli merkitseviä termejä yhden muuttujan malleissa, sillä sen ensimmäisen ja toisen asteen termit olivat hieman merkitseviä. Ensimmäisen asteen termi selitti rautapitoisuuden vaihteluista 8,3 %, kun taas toisen asteen termin selityssaste oli 15,3 % (kuva 14a).



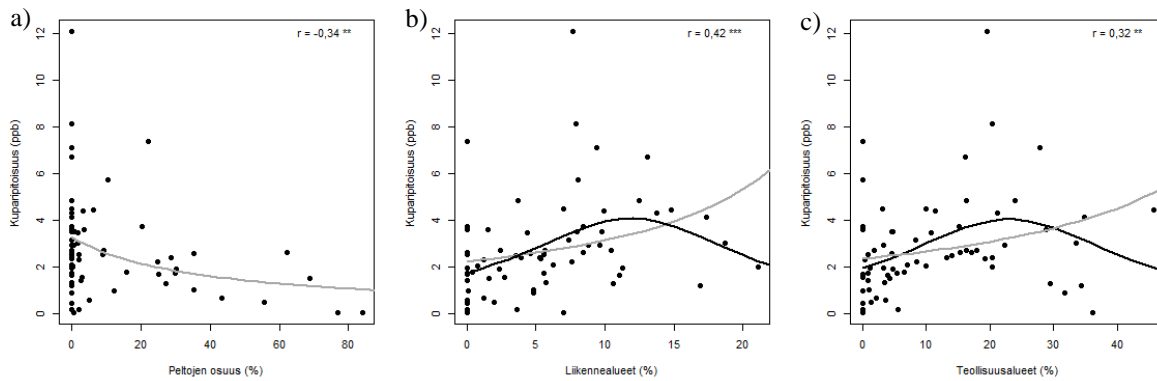
Kuva 14. Hajontakuviot valuma-alueiden rautapitoisuuden (ppb) ja peltojen osuuden (a) sekä nikkelipitoisuuden (ppb) ja metsän osuuden (b) suhteista. Molempien yläkulmassa Spearmanin korrelaatiokerroin. Kuvassa a) on harmaalla viivalla ensimmäisen sekä mustalla toisen asteen GLM ja kuvassa b) on harmaalla viivalla toisen asteen GLM.

Nikkelillä ei ollut merkitseviä korrelaatiosuhteita minkään maankäyttöluokan kanssa. Sen sijaan yhden muuttujan GLM-malleissa metsien osuuksilla oli toisen asteen termi, joka selitti 11,5 prosenttia nikkelipitoisuuksien vaihteluista ollen hieman merkitsevä. Metsien osuuden sekä nikkelipitoisuuksien suhde valuma-alueilla vaikutti loivasti käyräviivaiselta taittuen metsien osuuden ollessa noin 60 % (kuva 14b).

Taulukko 10. Yleistettyjen lineaaristen mallien selitysasteet ja termien merkitsevyydet yhden maankäyttömuuttujan malleille lopuille tutkimuksen metalleille. Jos termi ei ollut tilastollisesti merkitsevä, solussa on merkintä  $p > 0,05$ .

Muuttuja		Cu	Zn	As	Cd	Pb
Metsä	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	12,6*
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Pelto	1. aste	10,6**	9,1*	8,9*	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	24,2***	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Puisto	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	19,5*	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Liikenne	1. aste	5,9*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	45,5***	9,0*
	2. aste	12,0*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Teollisuus	1. aste	4,3*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	9,3*	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Tiivis asutus	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
Väljä asutus	1. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$

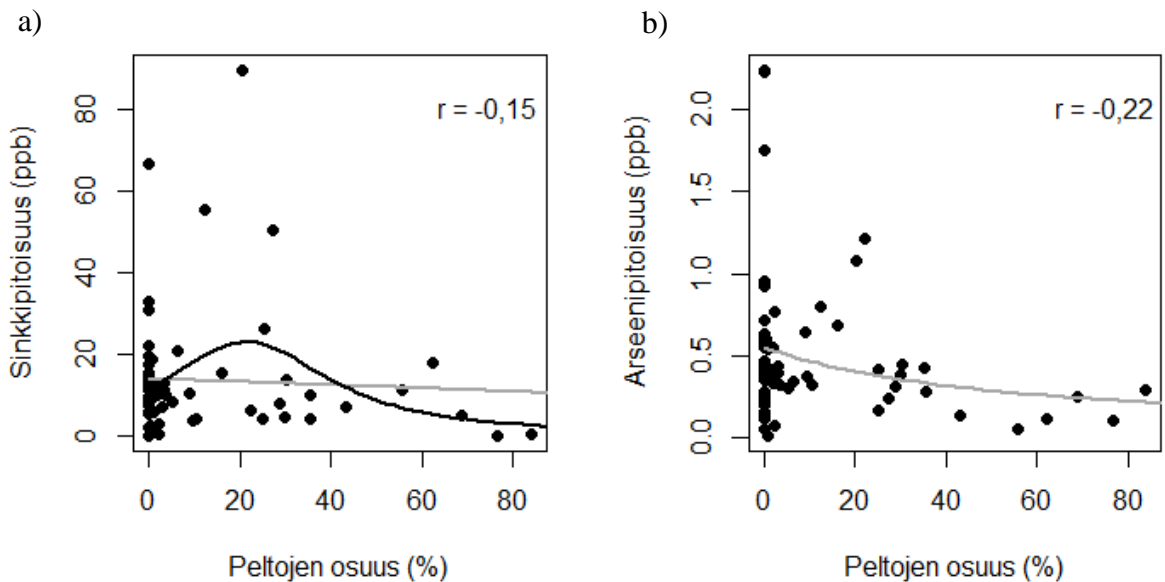
Kaikki maankäyttöluokat metsää ja väljää asutusaluetta lukuun ottamatta olivat merkitsevästi korreloituneita kuparipitoisuuksien kanssa (taulukko 10). Tilastollisesti erittäin merkitsevä riippuvaisuus kuparin kanssa oli liikenteellä (korrelaatiokerroin 0,44). Merkitseviä korrelaatioita ( $p < 0,01$ ) oli peltojen osuudella (korrelaatiokerroin  $-0,34$ ), teollisuudella (korrelaatiokerroin 0,32) sekä tiiviillä asutuksella (korrelaatiokerroin 0,31). Tilastollisesti hieman merkitsevä positiivinen korrelaatio oli kuparin ja puistojen osuuden välillä korrelaatiokertoimen ollessa 0,26. Kaikki merkitsevät riippuvaisuudet kuparin ja urbaanien maankäyttömuotojen välillä olivat positiivisia eli pitoisuuksia lisääviä, kun taas peltojen osuus valuma-alueella pienentää pitoisuuksia.



Kuva 15. Hajontakuvat liukoisen kuparin ja peltöjen (a), liikennealueiden (b) ja teollisuuden (c) suhteesta valuma-alueilla. Harmaat viivat kuvaavat ensimmäisen asteen GLM-malleja. Kuvissa b) ja c) on lisäksi mallin toisen asteen termiä mukaileva käyrä mustalla, koska nekin olivat analyysien mukaan merkitseviä. Kuvien oikeissa ylänurkissa on Spearmanin korrelaatiokertoimet merkitsevyysineen.

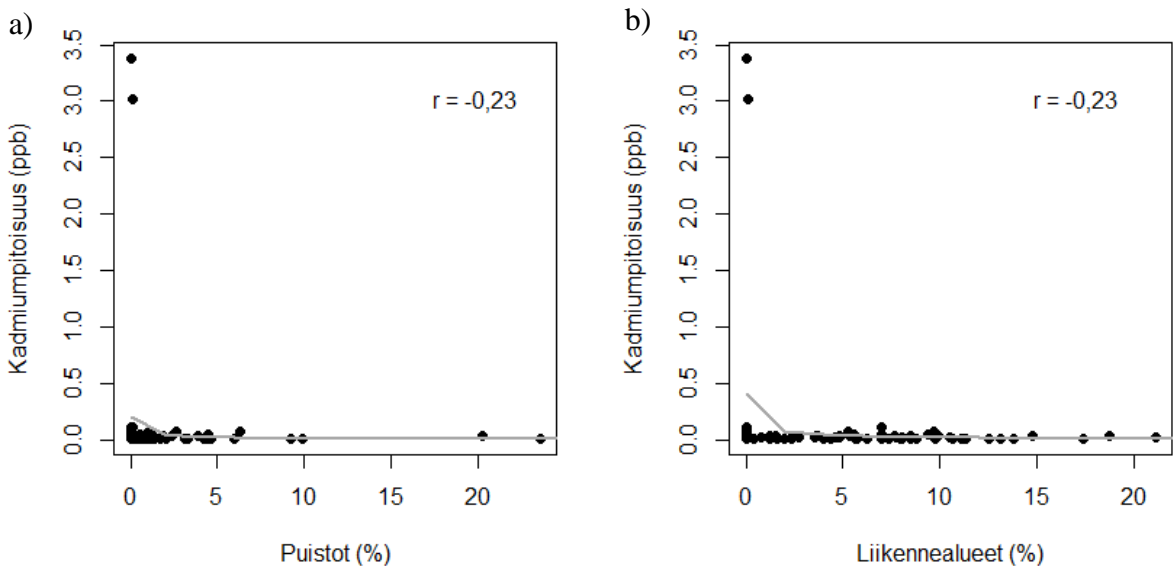
Kuparipitoisuuden yhden muuttujan malleissa maankäyttöluokista kolmella oli merkitseviä termejä (kuva 15). Pellon ensimmäisen asteen termi oli tilastollisesti merkitsevä ( $p < 0,01$ ) ja selitti 10,6 % pitoisuuden vaihteluista. Liikenteen ja teollisuuden molemmat termit olivat hieman merkitseviä. Liikenteen ensimmäisen asteen termin selitysaste oli 5,9 %, kun taas teollisuudella se oli 4,3 %. Kummankin toisen asteen termit selittivät kuparipitoisuuksien vaihteluita paremmin: liikenteen toisen asteen termin selittävyys oli 12,0 % ja teollisuuden 9,3 %. Kuparipitoisuus näytti riippuvan niin liikenteen kuin teollisuuden osuuksista valuma-alueilla käyräviivaisesti, huipun ollessa liikennealueilla 12 prosentin kohdalla ja teollisuudella 20 prosentin paikkeilla (kuva 16 b).

Sinkki oli maankäyttömuodoista ainoastaan teollisuuden kanssa tilastollisesti hieman merkitsevästi korreloitunut. Korrelaatio oli positiivinen ja korrelaatiokerroin 0,29. Yhden muuttujan malleissa peltöjen osuus vaikutti merkitsevästi sinkkipitoisuuksiin molemmilla termeillä. Ensimmäisen asteen termi oli hieman merkitsevä ( $p < 0,05$ ) ja selitti 9,1 % pitoisuuksien vaihteluista, kun taas toisen asteen termin selitysaste oli 24,2 ja se oli tilastollisesti erittäin merkitsevä. Toisen asteen malli saavutti maksimiarvonsa noin 20 % peltosuuden kohdalla (kuva 16a).



Kuva 16. Peltöjen osuuden vaikutus sinkkipitoisuuksiin (a) ja arseenipitoisuuksiin (b) valuma-alueilla. Kuvien harmaat käyrät ovat ensimmäisen asteen GLM-mallit ja kuvassa a) on lisäksi toisen asteen malli mustalla, koska sekin oli tilastollisesti merkitsevä.

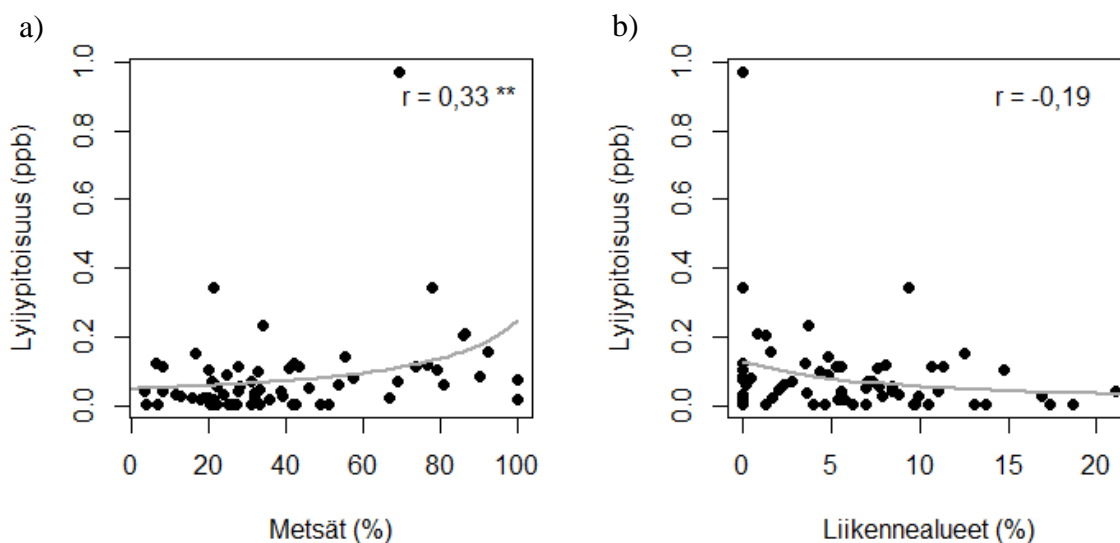
Mikään maankäyttöluokka ei Spearmanin korrelaation perusteella vaikuttanut valuma-alueiden arseenipitoisuuksiin tilastollisesti merkitsevästi. Sen sijaan yhden muuttujan mallissa pellon osuus oli ensimmäisen asteen terminä hieman merkitsevä ja selitti 8,9 % arseenipitoisuuksien vaihteluista. Malli esitti hiukan käyräviivaisen negatiivisesti korreloituneen suhteen peltöjen ja arseenipitoisuuden välille (kuva 16b).



Kuva 17. Kadmiumipitoisuuksien ja puistojen (a) sekä liikennealueiden (b) hajontakuvat. Kuvissa on harmaalla käyrällä ensimmäisen asteen GLM sekä oikeassa yläkulmassa Spearmanin korrelaatiokertoimet.



Aineiston perusteella metsien osuus valuma-alueilla nosti kadmumpitoisuuksia. Kyseessä oli hieman merkitsevä positiivinen riippuvaisuussuhde, jonka korrelaatiokerroin oli 0,27. Yhden muuttujan malleissa pitoisuuksien vaihteluita selittivät merkitsevästi niin puisto kuin liikenne ensimmäisen asteen termeinä. Puiston selitysaste mallissa oli 19,5 % ja se oli tilastollisesti hieman merkitsevä, kun taas liikenne selitti 45,5 % kadmumpitoisuuksien vaihteluista ollen tilastollisesti erittäin merkitsevä ( $p < 0,001$ ). Molemmissa malleissa maankäyttömuoto laski aluksi kadmumpitoisuuksia, mutta lasku tasaantui nopeasti jo muutaman prosentin kohdalla (kuva 17).



Kuva 18. Metsien osuuden (a) ja liikennealueiden (b) vaikutus lyijyn pitoisuuksiin. Harmaat käyrät kuvastavat yhden muuttujan mallia.

Metsien osuus nosti aineiston perusteella tilastollisesti merkitsevästi lyijypitoisuuksia (kuva 18a). Metsä oli lisäksi yhden muuttujan malleissa ensimmäisen asteen terminä selittäen 12,6 % lyijypitoisuuksien vaihteluista ( $p < 0,05$ ). Toinen lyijypitoisuuksien vaihteluita hieman merkitsevästi selittänyt muuttuja oli liikenne, jonka selitysaste oli 9,0 %. Liikennealueiden määrä valuma-alueilla vaikutti lyijypitoisuuksiin laskien (kuva 18b).

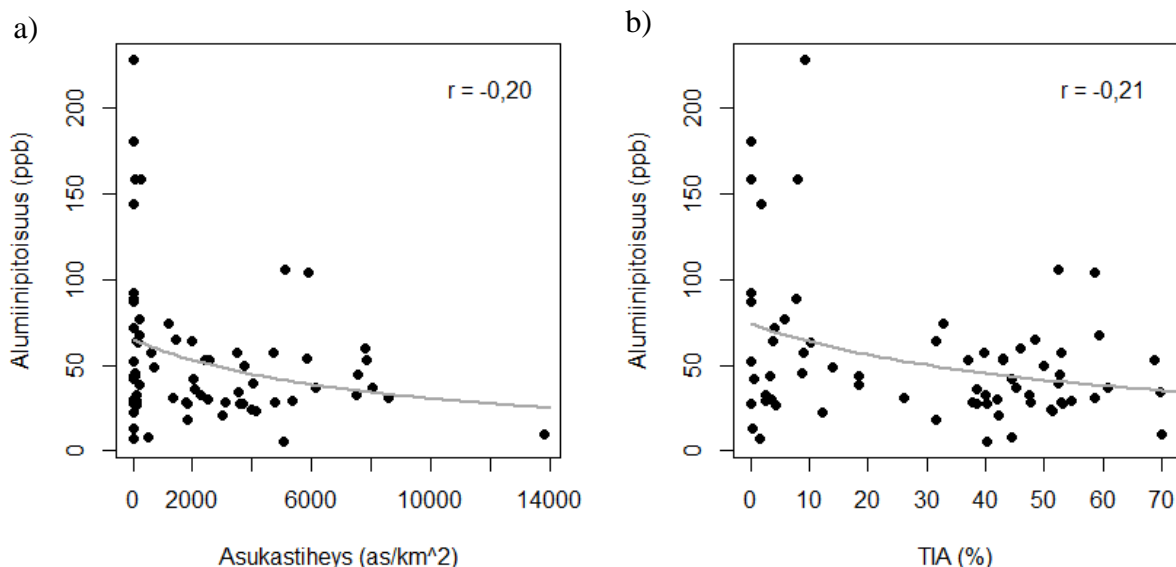
#### 4.2.3 Asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan vaikutukset metallipitoisuuksiin

Kromi-, mangaani-, rauta-, sinkki-, arseeni- ja kadmumpitoisuudet eivät tulosten mukaan olleet riippuvaisia asukastiheydestä tai läpäisemättömän pinnan määrästä. Lisäksi kummankaan ympäristömuuttujan ensimmäisen tai toisen asteen yleistetyt lineaariset mallit eivät selittäneet näiden metallien pitoisuuksien vaihteluita valuma-alueilla tilastollisesti merkitsevästi.

Taulukko 11. Yleistettyjen lineaaristen mallien selitysaasteet ja merkitsevyydet liukoille metallipitoisuuksille, kun malliin syötettiin yksi muuttuja kerrallaan. TIA = läpäisemättömän pinta. Kromi, mangaani, rauta, sinkki, arseeni ja kadmium puuttuvat taulukosta, sillä niiden yhden muuttujan malleissa ei ollut merkitseviä termejä asukastiheyden tai TIA:n suhteen. Selitysaasteen tilalla solussa on  $p > 0,05$ , jos termi ei ollut mallissa merkitsevä.

Muuttuja		Al	V	Ni	Cu	Pb
Asukastiheys	1. aste	10,1 *	7,6 *	9,0 *	$p > 0,05$	$p > 0,05$
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	16,4 *	8,0 *	$p > 0,05$
TIA	1. aste	12,9 **	6,7 *	$p > 0,05$	9,7 **	8,4 *
	2. aste	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p > 0,05$

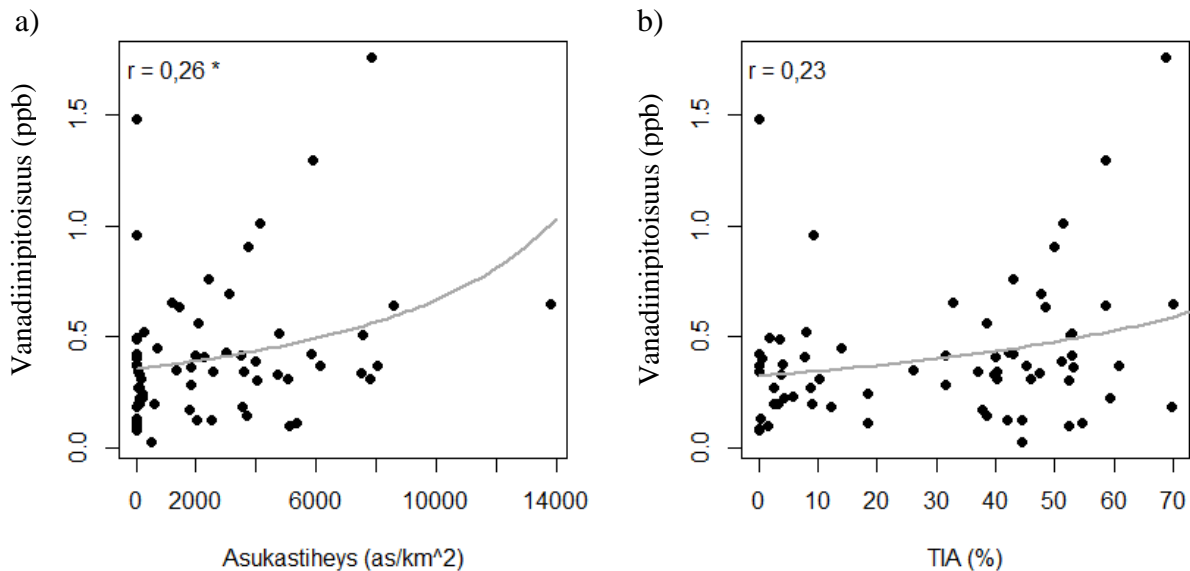
Valuma-alueiden asukastiheys tai läpäisemättömän pinnan osuus eivät vaikuttaneet kaupunkivesien alumiinipitoisuuksiin merkitsevästi Spearmanin korrelaation perusteella (liite 5). Ne kuitenkin selittivät merkitsevästi yhden muuttujan GLM:ssä alumiinipitoisuuksien vaihteluista ensimmäisen asteen termeillä 10,1 (asukastiheys,  $p < 0,05$ ) ja 12,9 prosenttia (TIA,  $p < 0,01$ ; taulukko 11). Mallien mukaan sekä asukastiheyden että TIA:n kasvu pienensi alumiinipitoisuuksia (kuva 19).



Kuva 19. Hajontakuviot alumiinipitoisuuden ja asukastiheyden (a) sekä läpäisemättömän pinnan (b) suhteesta. Harmaat käyrät kuvastavat GLM-mallia kyseisten muuttujien välillä.

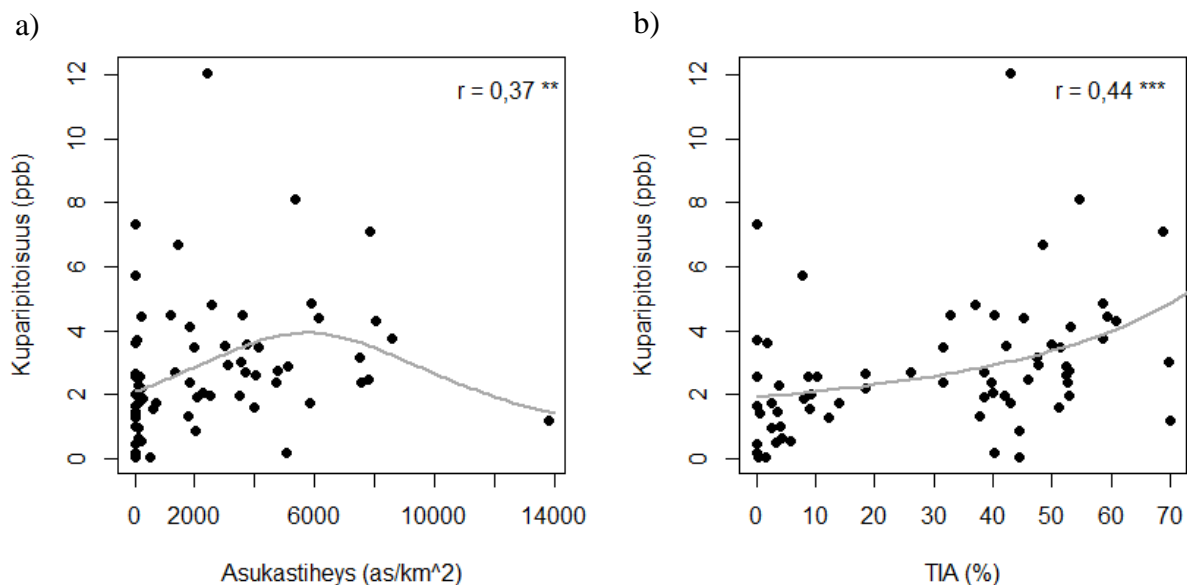
Liukoisen vanadiinin pitoisuudet olivat hieman merkitsevästi riippuvaisia asukastiheydestä korrelaatiokertoimen ollessa 0,26. Aineiston perusteella merkitsevää korrelaatiota läpäisemättömän pinnan kanssa ei löytynyt. Molemmat ympäristömuuttujat selittivät vanadiinin vaihteluita valuma-alueilla yhden muuttujan yleistetyissä lineaarisissa malleissa ensimmäisen asteen termillään ( $p < 0,05$ ). Asukastiheys pystyi selittämään vaihteluista 7,6 prosenttia

läpäisemättömän pinnan selittävyys jäädessä 6,7 prosenttiin. Molemmat mallit kertoivat positiivisesta korrelaatiosta, mutta läpäisemättömän pinnan malli oli lineaarisempi ja ennustettu pitoisuuden kasvu pienempi kuin asukastiheyden mallissa (kuva 20).



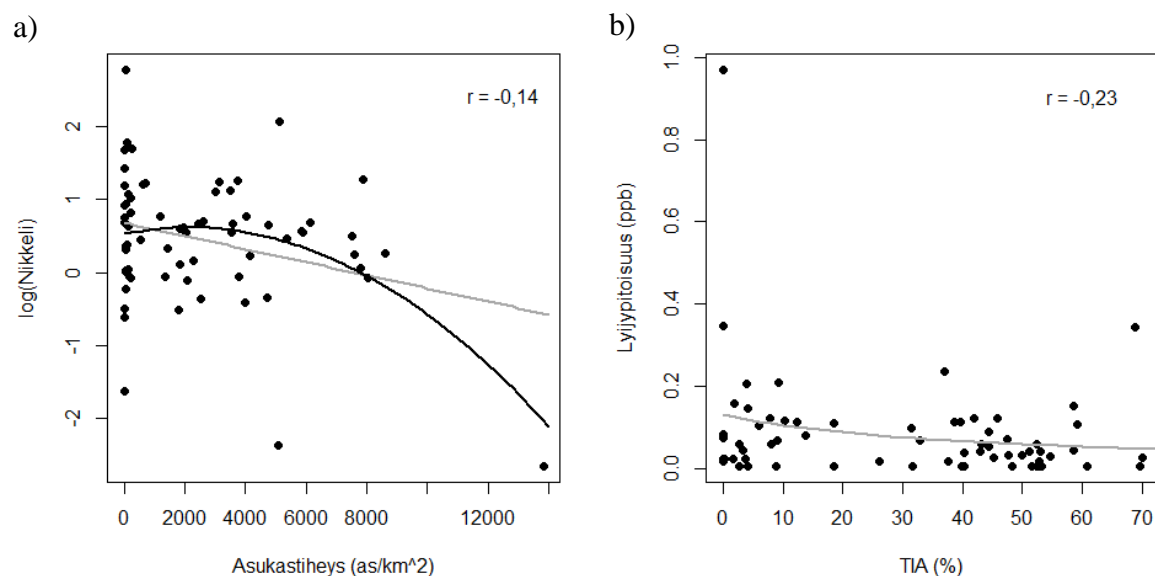
Kuva 20. Vanadiinipitoisuuden vaihtelut suhteessa asukastiheyteen (a) ja läpäisemättömään pintaan (b). Kuvien harmaat käyrät kuvaavat GLM-malleja.

Asukastiheys oli merkitsevästi ja TIA erittäin merkitsevästi korreloitunut kuparipitoisuuden kanssa. Asukastiheyden korrelaatiokerroin oli 0,37 ja läpäisemättömän pinnan 0,44, joten molemmat olivat positiivisesti korreloituneita. Kummallakin ympäristömuuttujalla oli yhden muuttujan mallissa yksi tilastollisesti merkitsevä termi: asukastiheydellä termi oli toisen asteen ja selitti 8,0 prosenttia (\*) kuparipitoisuuden vaihteluista, kun taas läpäisemättömällä pinnalla ensimmäisen asteen termi selitti 9,7 % (\*\*). Asukastiheyden malli oli unimodaalinen ja sen mukaan pitoisuuksien huippu osui 6000 as/km<sup>2</sup> kohdalle (kuva 21a).



Kuva 21. Hajontakuvat kuparipitoisuuden sekä asukastiheyden (a) ja TIA:n (b) suhteesta. Läpäisemättömän pinnan osuuden kasvaessa kuparipitoisuus GLM-mallin mukaan kasvoi miltei lineaarisesti.

Asukastiheys tai läpäisemätön pinta eivät olleet merkitsevästi korreloituneita nikkelpitoisuuksien kanssa, mutta yhden muuttujan malleissa asukastiheydellä oli hieman merkitseviä termejä. Ensimmäisen asteen termi selitti 9,0 % nikkelpitoisuuden vaihteluista ja toisen asteen termi 16,4 % (kuva 22a).



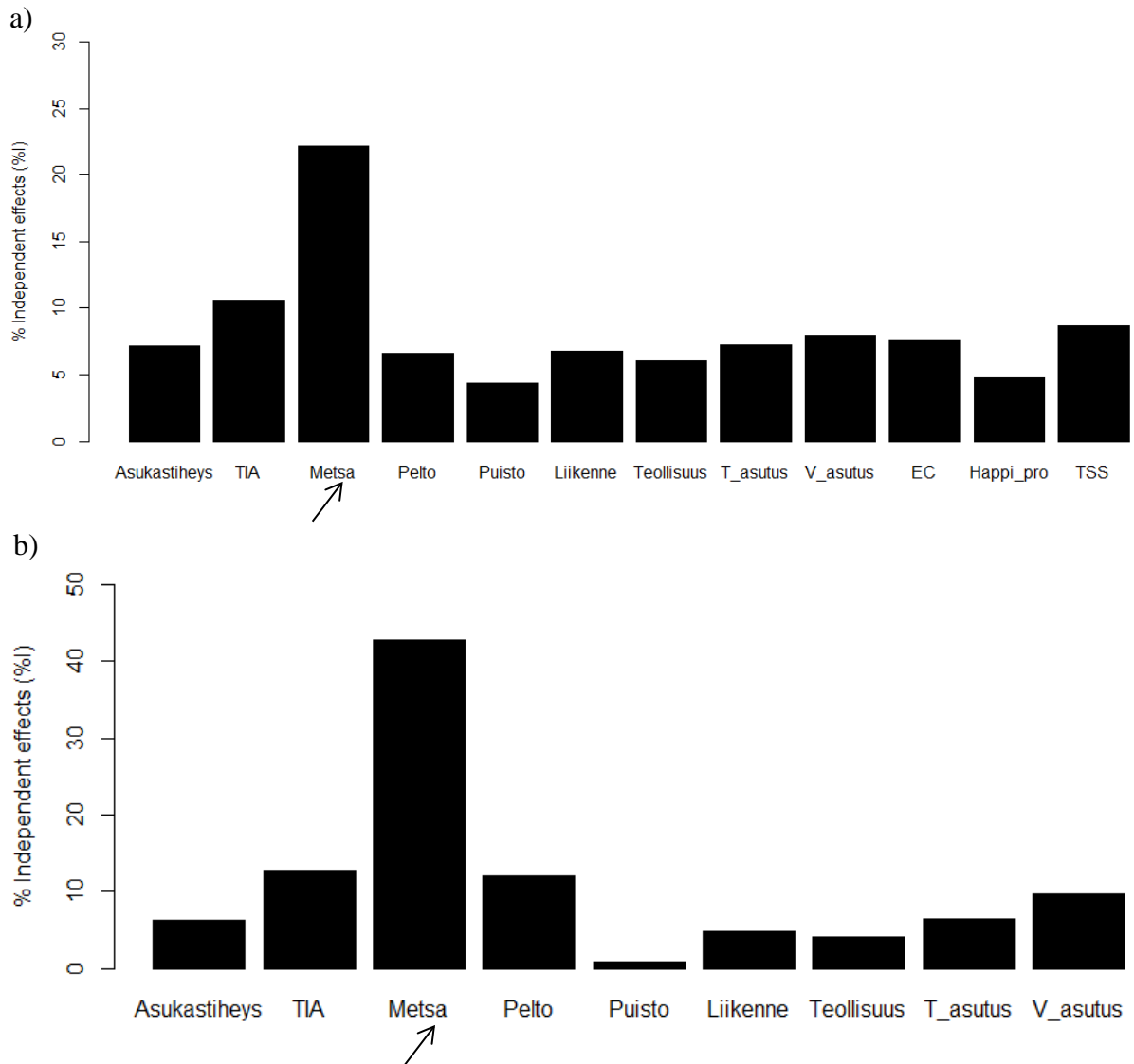
Kuva 22. Logaritimuunnetun nikkelpitoisuuden ja asukastiheyden (a) sekä lyijypitoisuuden ja läpäisemättömän pinnan (b) hajontakuvat. Nikkelpitoisuus oli muunnettava normaalijakautuneeksi, jotta yleistetty lineaarinen malli toimi. Harmaalla käyrällä on kuvattu ensimmäisen asteen mallit, ja mustalla kuvassa a) on toisen asteen malli, joka oli myös tilastollisesti merkitsevä.

Lyijypitoisuudet eivät muuttuneet tilastollisesti merkitsevästi asukastiheyden tai läpäisemättömän pinnan vaihteluiden mukana. Yhden muuttujan mallissa läpäisemättömän pinta selitti ensimmäisen asteen terminä 8,4 prosenttia lyijypitoisuuksien vaihteluista ollen tilastollisesti hieman merkitsevä ( $p < 0,05$ ). Mallin mukaan lyijypitoisuus pienenee vähitellen läpäisemättömän pinnan osuuden kasvaessa (kuva 22b). Asukastiheydellä ei ollut merkitseviä termejä yhden muuttujan mallissa.

#### **4.2.4 Suhteelliset vaikutukset metallipitoisuuksiin**

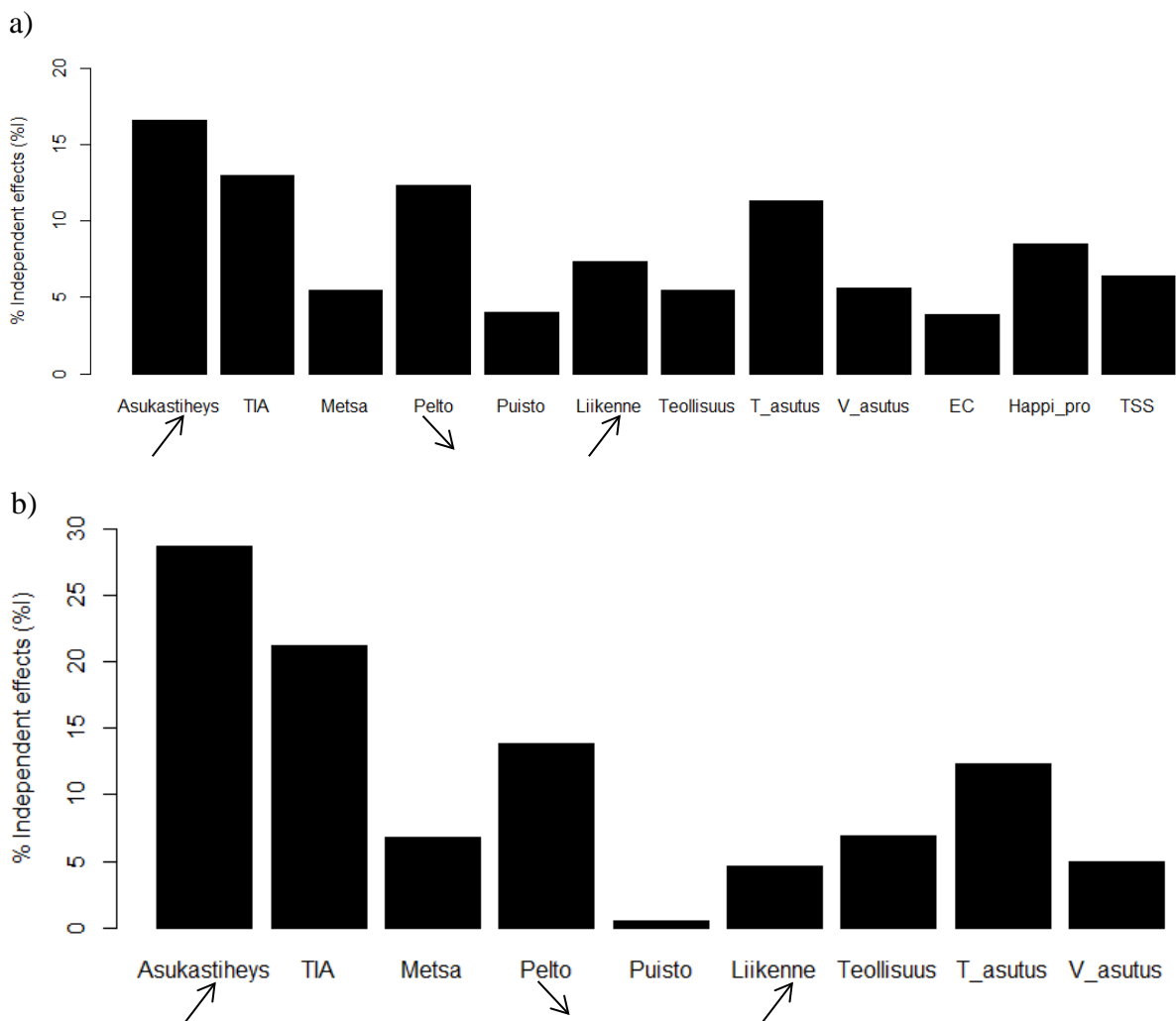
Alumiinipitoisuutta mallinnettaessa monimuuttujaisella GLM:lla merkitseviksi termeiksi jäivät ensimmäisen asteen urbaanin alueen ja metsän termi (liite 6). Malli selitti 25,6 prosenttia alumiinipitoisuuden vaihteluista ja sen AIC-arvo oli 643,49. Eri tavalla tehtynä malli muodostui urbaanin alueen ja metsän ensimmäisen asteen termin lisäksi metsän toisen asteen termistä. Tämän mallin AIC-arvo oli hiukan parempi kuin valitulla menetelmällä muodostettu eli 641 ja sen selitysaste 0,301.

Hierarkkisen osituksen perusteella alumiinipitoisuuksien vaihteluita selittää käytetyistä ympäristömuuttujista parhaiten metsien osuus valuma-alueella (22 %) muiden vaikutuksien jäädessä pieniksi (kuva 23a). Kun hierarkkinen ositus tehtiin ainoastaan maankäyttöluokille, asukastiheydelle ja läpäisemättömälle pinnalle, metsän selittävä osuus kasvoi 42,7 prosenttiin. TIA ja pelto olivat seuraavaksi suurimpia noin 12 prosentin osuuksillaan (kuva 23b).



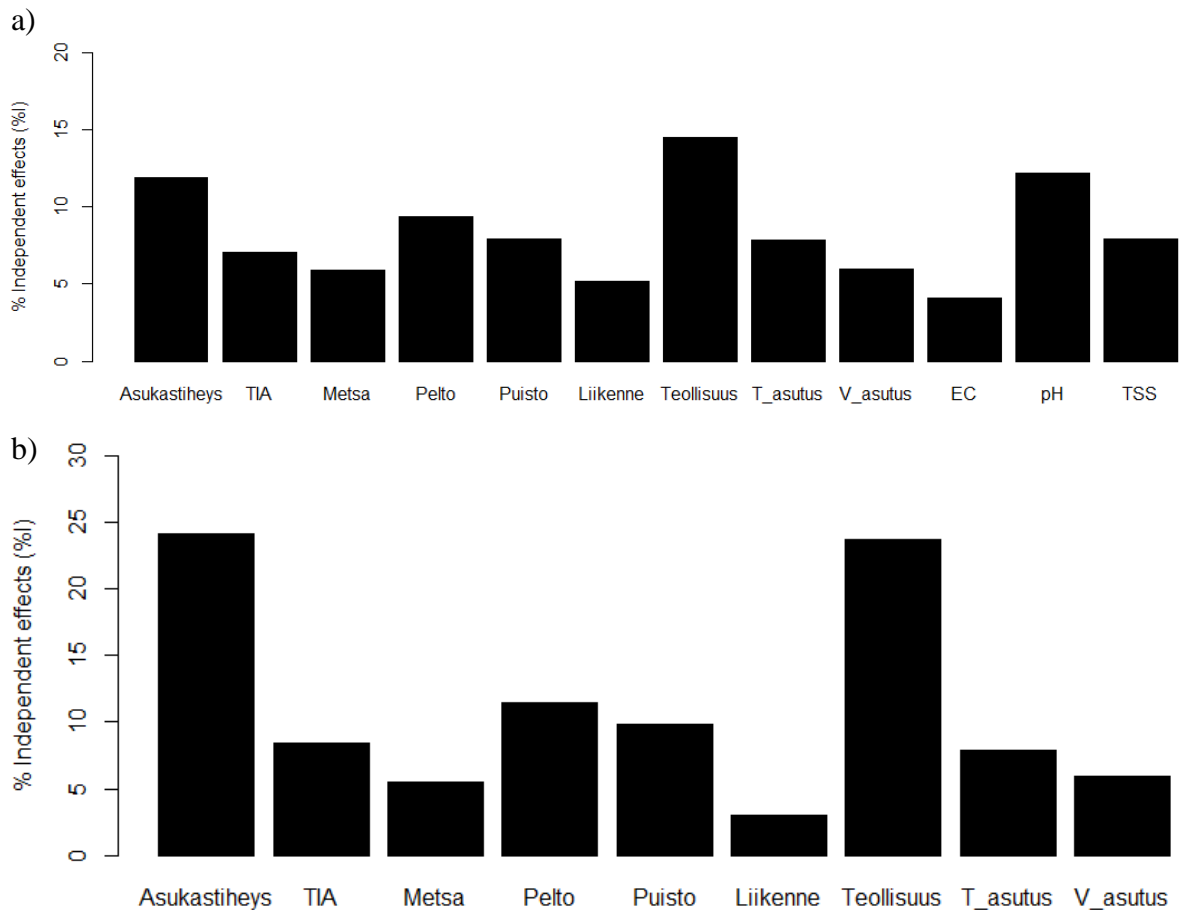
Kuva 23. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset alumiinipitoisuuksiin. Pylväät kuvastavat jokaisen muuttujan yksittäisiä sekä yhteisiä vaikutuksia pitoisuuden vaihteluihin prosenttiosuutena. Esimerkiksi kaikki muuttujat sisältävässä hierarkkisessa osituksessa puiston osuudeksi saatiin 5 % (kuva a), kun taas maankäyttömuotojen, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan (TIA) keskinäisessä analyysissä se oli muutamia prosentteja (kuva b). Nuolet kuvastavat kunkin yksittäisen muuttujan vaikutuksen luonnetta Spearmanin korrelaation perusteella: nuoli alaspäin = negatiivinen vaikutus, nuoli ylöspäin = positiivinen vaikutus ja nuoleton = ei tilastollisesti merkitsevää vaikutusta. T\_asutus = tiivis asutus, V\_asutus = väljä asutus, EC = sähkönjohtavuus, Happi\_pro = happipitoisuus prosentteina ja TSS = kiintoaines.

Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset vanadiinipitoisuuksiin olivat laajemmin ja kautuneet kuin alumiinin kohdalla (kuva 24a). Niin asukastiheys, TIA, peltojen määrä kuin tiivis asutusalue selittävät vanadiinipitoisuuksien vaihteluita yli kymmenen prosentin osuuksilla asukastiheyden 16,6 % osuudesta tiiviin asutuksen 11,3 % osuuteen. Kun vedenlaatumuuttujat jätettiin pois hierarkkisesta osituksesta, asukastiheyden osuus kasvoi 28,7 prosenttiin ja läpäisemättömän pinnan 21,1 prosenttiin (kuva 24b). Monimuuttajaisessa GLM:ssa malliin ei jäänyt yhtään merkitsevää termiä.



Kuva 24. Eri ympäristömuuttujien suhteelliset osuudet vanadiinipitoisuuksien vaihtelussa. a) Kaikki muuttujat paitsi pH. b) Vedenlaadun muuttujat poistettuna analyysistä.

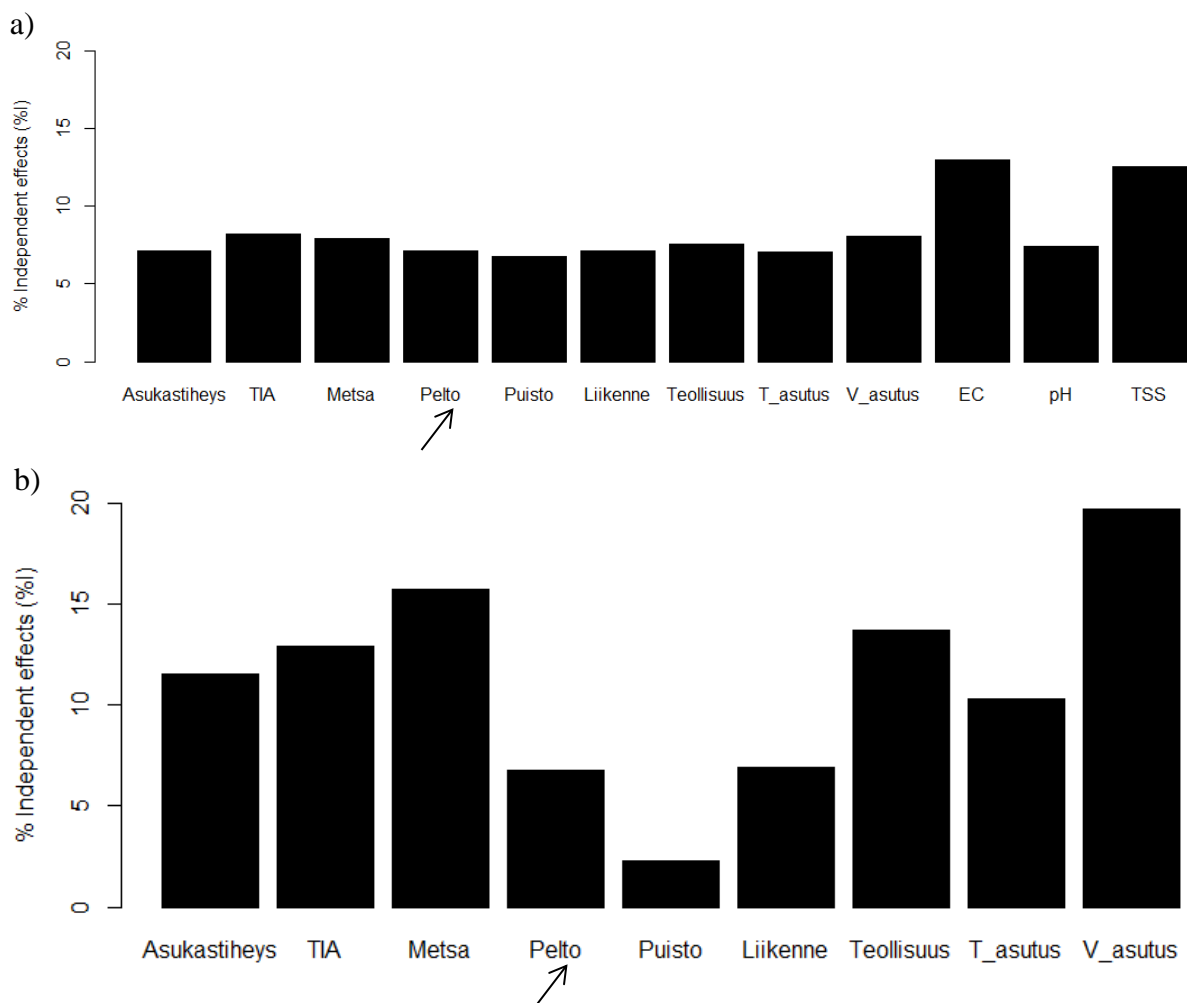
Veden pH, asukastiheys sekä teollisuus selittivät suurimmat osuudet kromipitoisuuksien vaihteluista suhteessa muihin ympäristömuuttujiin valuma-alueilla, vaikka niidenkin osuudet jäivät 12,2, 12,5 ja 16,0 prosenttiin (kuva 25a). Poistettaessa vedenlaatumuuttujat analyysistä näiden kahden maankäyttömuodon osuudet nousivat 23,7 ja 23,5 prosenttiin (kuva 25b). Kumpikaan niistä ei jäänyt merkitseväksi termiksi kromipitoisuuksien monimuuttujamallissa, vaan malli sisälsi pellon ensimmäisen ja toisen asteen termin (liite 7). Mallin AIC-arvo oli 168,13 ja selitysaste ainoastaan 16,8 %.



Kuva 25. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset liukoisiin kromipitoisuuksiin. a) Ympäristömuuttujien osuudet ilman happipitoisuutta ja b) ympäristömuuttujien vaikutussuhteet ilman vedenlaatumuuttujia.

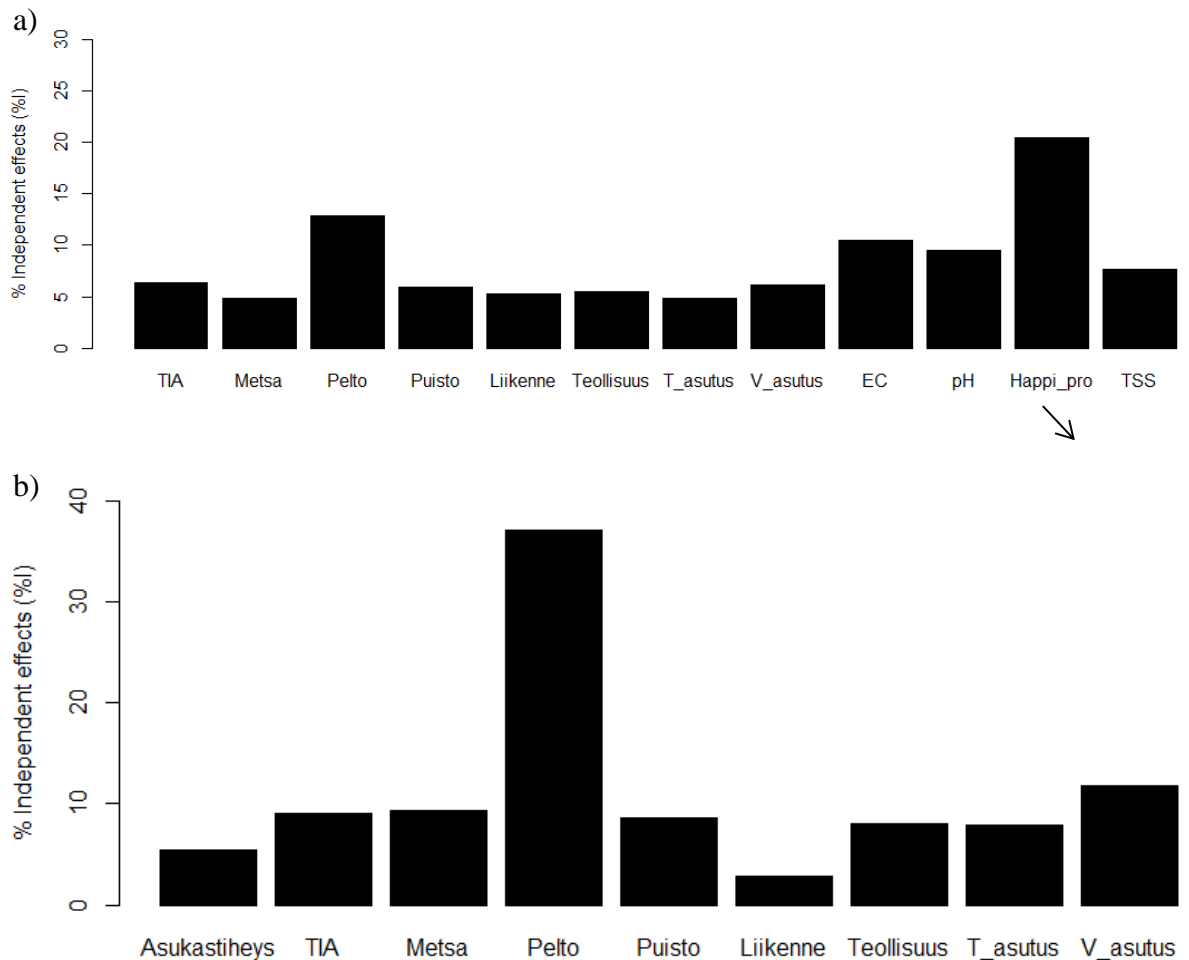
Monimuuttujamallissa (GLM) mangaanipitoisuuksille ei jäänyt yhtään merkitsevää termiä. Hierarkkisen osituksen perusteella mangaanipitoisuuksien vaihteluita selittivät vedenlaatumuuttujat eli sähkönjohtavuus (11,9–13,0 %) sekä kiintoainespitoisuus (12,6 %) muiden tekijöiden osuuksien ollessa tasaisesti kuudesta kahdeksaan prosenttiin (kuva 26a). Kun huomioon otettiin ainoastaan asukastiheys, läpäisemätön pinta sekä maankäyttö, väljä asutus ja metsän osuus selittivät suurimmat osuudet (19,7 % ja 15,7 %) mangaanipitoisuuksien vaihteluista (kuva 26 b).





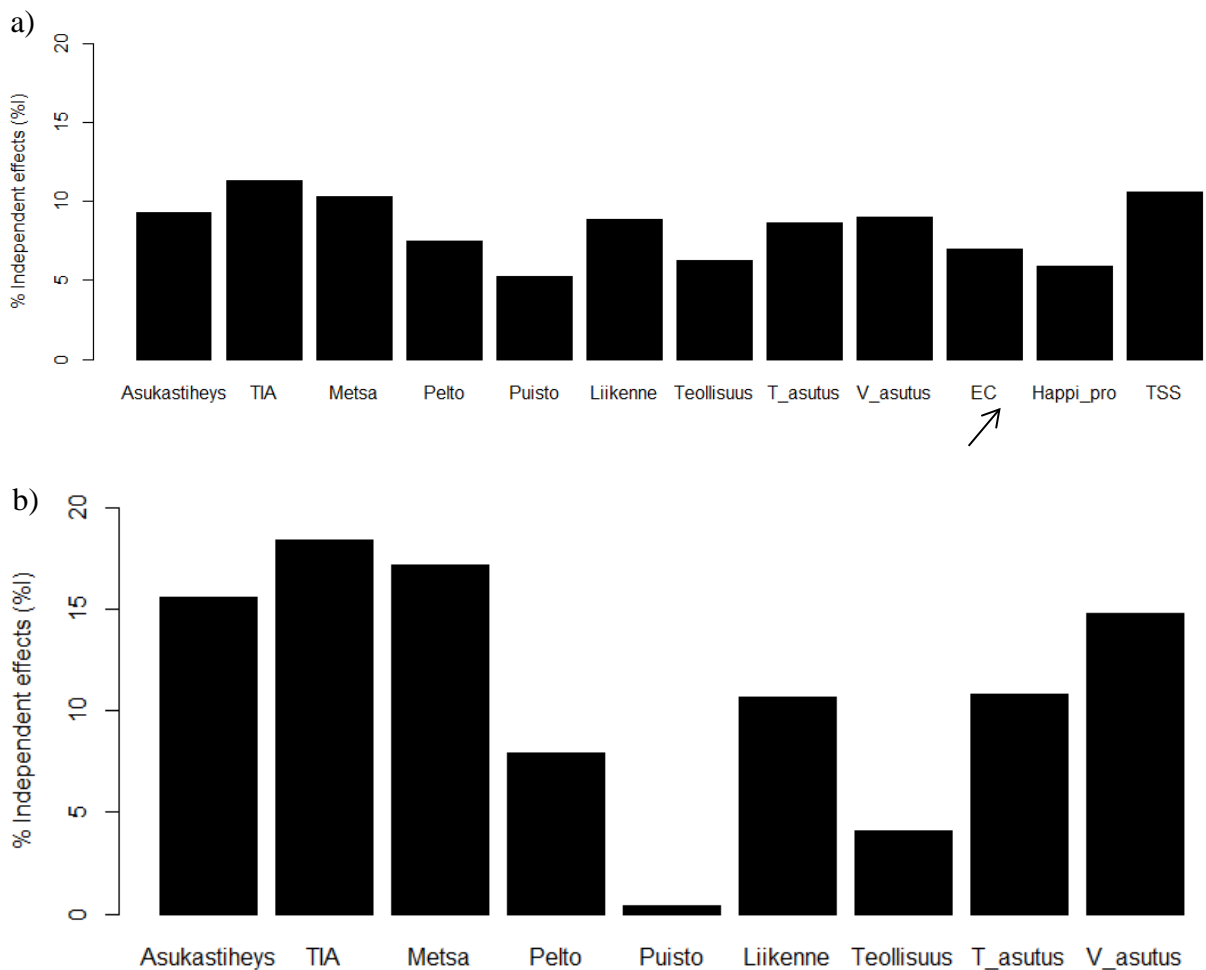
Kuva 26. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset valuma-alueiden mangaanipitoisuuksiin. Vedenlaadun muuttujat, erityisesti sähkönjohtokyky ja kiintoaine, vaikuttivat muuttujista suhteellisesti eniten valuma-alueiden rautapitoisuuksiin (a). Valuma-aluemuuttujista pienimmät vaikutukset oli puistolla (b). Ylöspäin osoittavat nuolet kuvastavat Spearmanin korrelaation perusteella tilastollisesti merkitsevän peltomuuttujan positiivista korrelaatiota mangaanipitoisuuksien kanssa.

Rautapitoisuuksien monimuuttujamallissa happipitoisuus oli merkitsevä termi toisella asteella, joten ensimmäisen asteen termikin oli jätettävä malliin. Malli kykeni selittämään 13,1 % rautapitoisuuden vaihteluista ja sen AIC-arvo oli 223,93 (liite 8). Kuten monimuuttujamallissa, hierarkkisessa osituksessa raudan kohdalla suurimmat osuudet olivat vedenlaadun muuttujilla, mutta sen lisäksi peltojen määrällä oli suurehko selittävä osuus (12,9 %, kuva 27). Jätettäessä vedenlaatumuuttujat analyysistä pois pellon osuus kohosi 37,1 prosenttiin muiden osuuden jäädessä vähäisiksi.



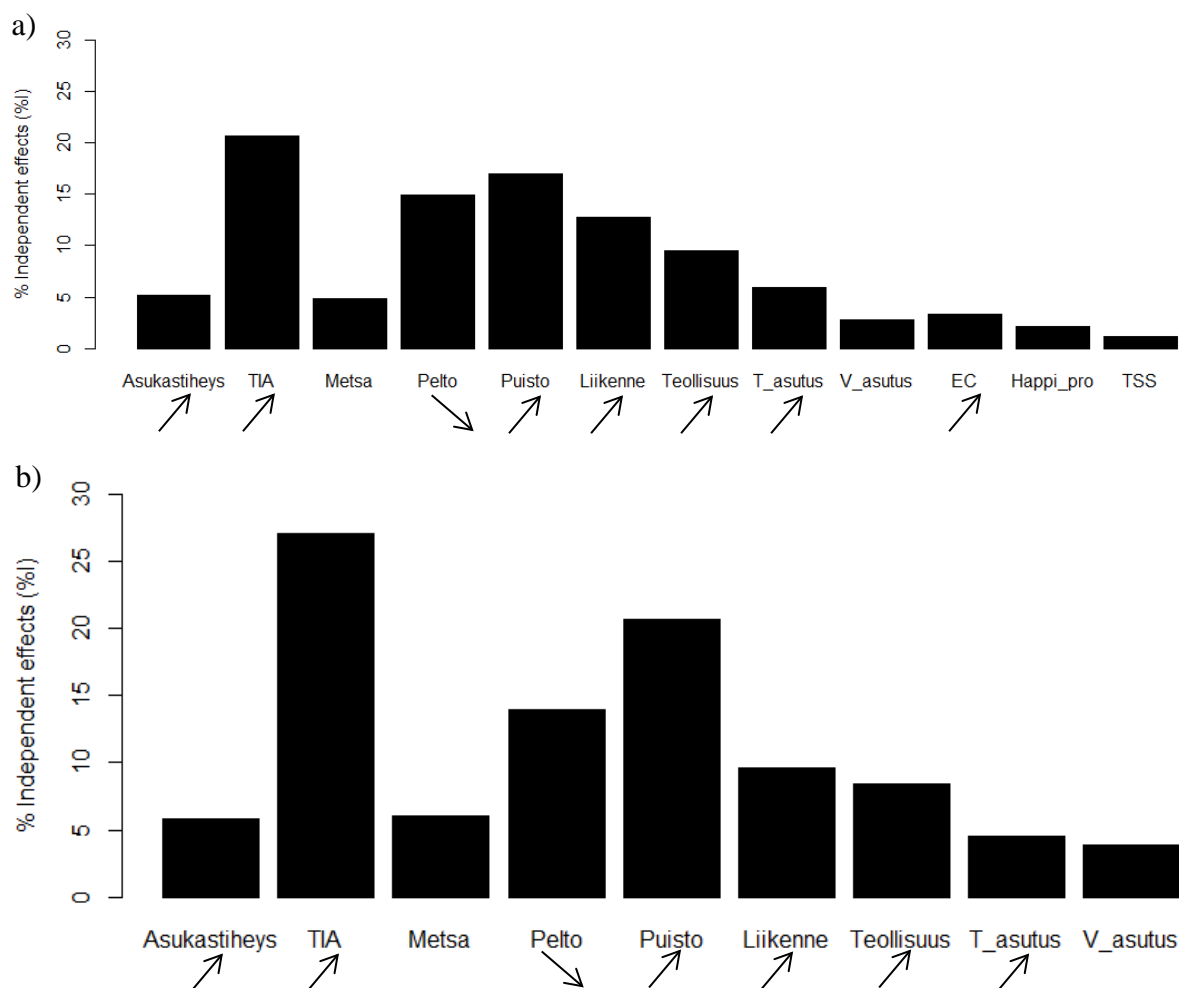
Kuva 27. Rautapitoisuuksiin vaikuttavien ympäristömuuttujien suhteelliset osuudet. Peltojen osuudella ja suhteellisella happipitoisuudella on analysoiduista muuttujista isoimmat vaikutusosuudet (a), ja pellon osuus korostuu valuma-aluemuuttujien välisessä analyysissä (b).

Metsän toisen asteen termi oli ainoa merkitsevä termi nikkelipitoisuuden monimuuttujamallissa, mutta koska ensimmäisen asteen termiä ei voida poistaa ennen toisen asteen termiä, malliin jäi myös ensimmäisen asteen termi (liite 9). Monimuuttujamalli selitti 8,1 prosenttia nikkelipitoisuuden vaihteluista aineistossa ja sen AIC-arvo oli 174,78. Hierarkkisen osituksen perusteella mikään ympäristömuuttuja ei vahvasti vaikuttanut nikkelipitoisuuksiin, vaan kaikkien muuttujien osuudet olivat suhteellisen lähellä toisiaan vaihdellen 5–11 % (kuva 28a). Ilman vedenlaatumuuttujia analysoitaessa läpäisemättömän pinnan (18,4 %), metsän (17,2 %), asukastiheyden (15,6 %) sekä väljän asutuksen (14,9 %) osuudet nousivat suurimmiksi (kuva 28b).



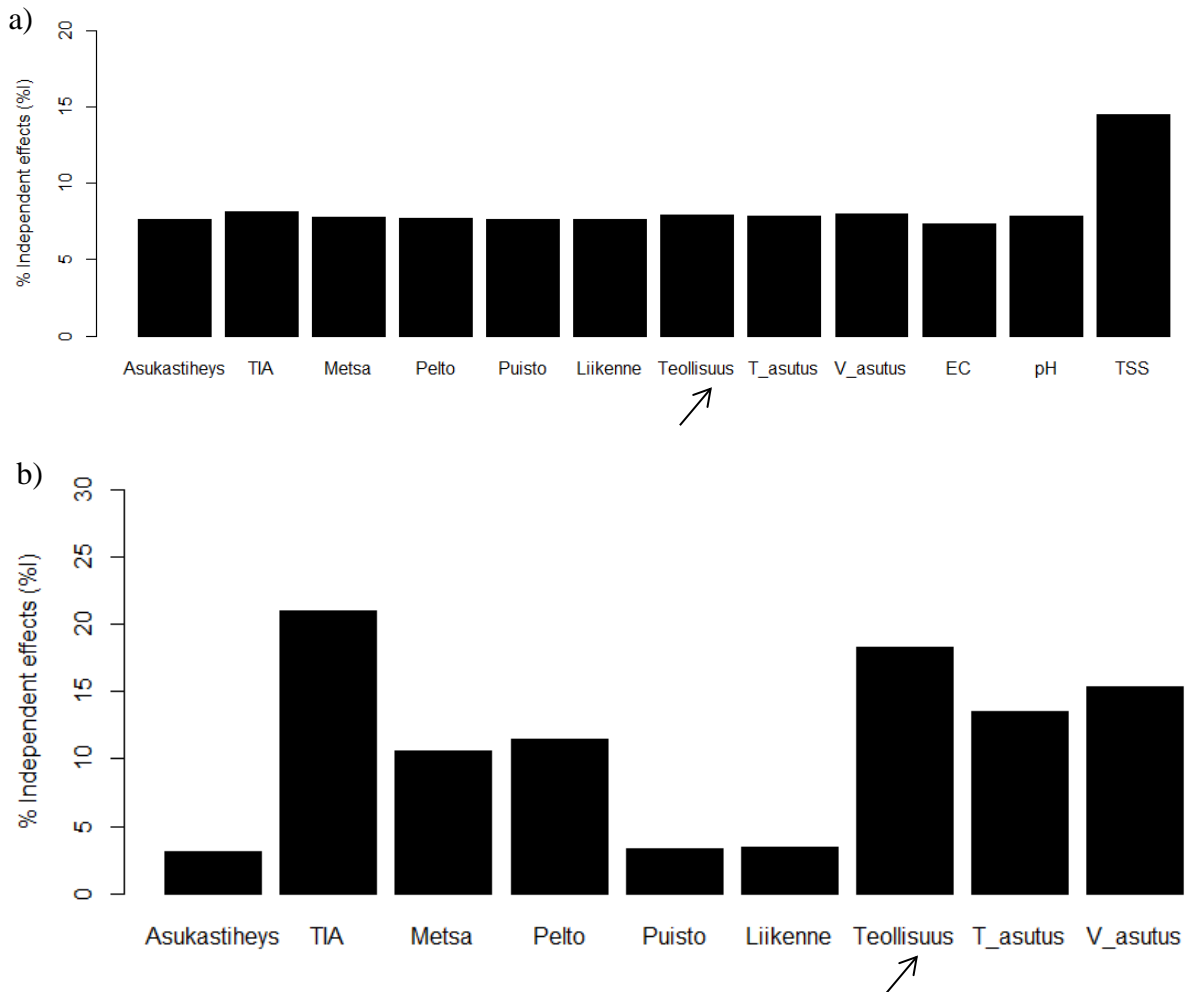
Kuva 28. Ympäristömuuttujien suhteellinen vaikutus nikkelipitoisuuksiin. Kaikkien muuttujien vaikutukset olivat suhteellisen samantasoisia (a), kun taas maankäyttömuotojen, asukastiheyden ja TIA:n suhteellisissa vaikutuksissa on enemmän eroja (b). Ylöspäin osoittava nuoli kuvaa sähköjohtokyvyn olevan Spearmanin korrelaation perusteella tilastollisesti merkitsevä muuttuja, jolla on positiivinen vaste nikkelipitoisuuksiin.

Kuparin monimuuttujamallissa merkitseviin termeihin kuuluivat urbaani alue sekä pelto. Urbanin alueen osuus oli mallissa ensimmäisen asteen terminä ja pelto molempien asteiden termeinä (liite 10). Mallin AIC-arvo oli 191,65 ja se kattoi 36,2 prosenttia kuparipitoisuuden vaihteluista. Eri ympäristömuuttujat vaikuttivat kuparipitoisuuksiin suhteessa niin, että TIA:n (20,6 %), puiston (17,0 %), pellon (15,0 %) ja liikenteen (12,7 %) osuudet olivat suurimmat muiden osuuksien jäädessä alle kymmeneen prosenttiin (kuva 29a). Pelkän maankäytön, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan hierarkkisessa osituksessa TIA:n osuus kasvoi 27,0 ja puiston 20,7 prosenttiin, kun taas pellon laski 14,1 prosenttiin muiden osuuksien jäädessä yhä alle kymmenesosaan (kuva 29b).



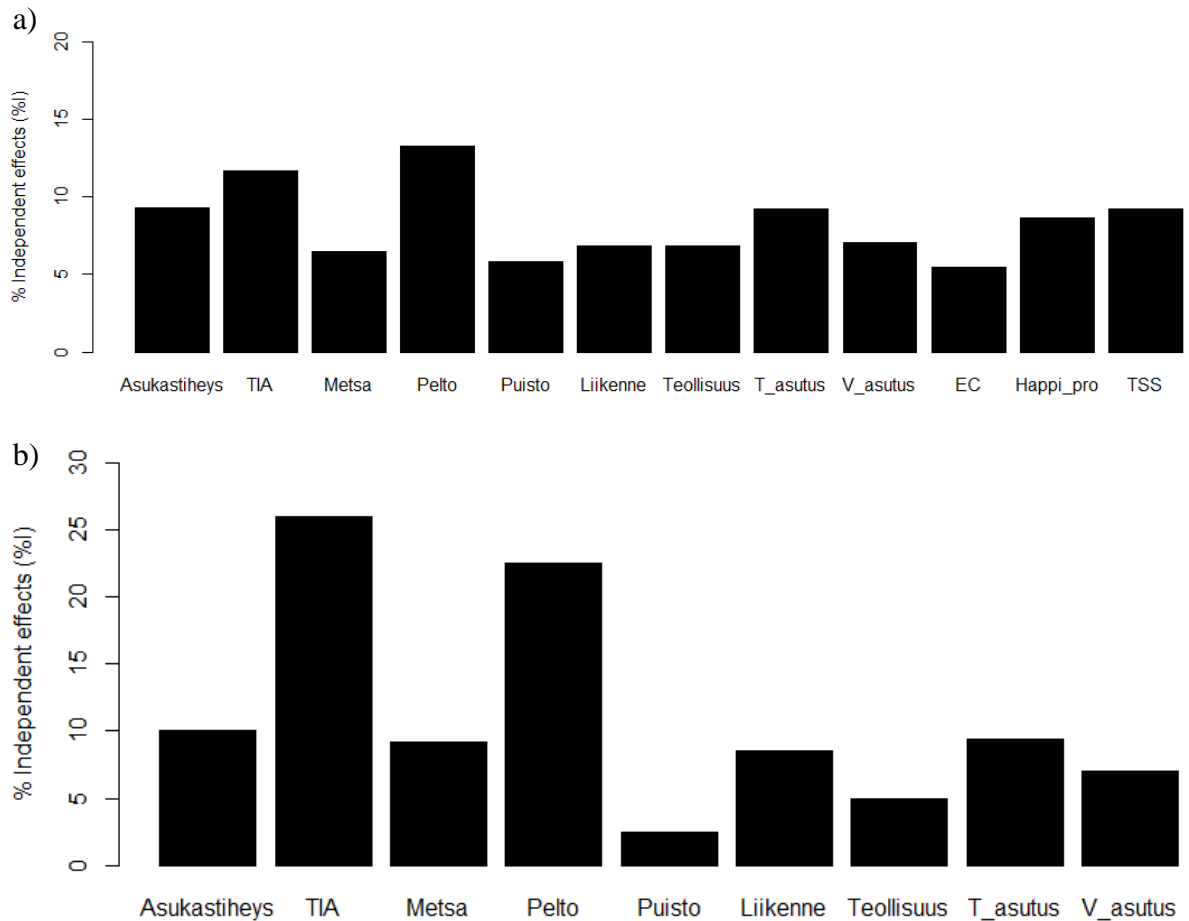
Kuva 29. Eri ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset kuparipitoisuuksiin (a) ja valuma-aluemuuttujien itsenäiset osuudet kuparipitoisuuksien vaihteluiden selittämisestä (b).

Merkitseviksi termeiksi sinkkipitoisuuksien monimuuttajamalliin jäivät urbaani alue sekä peltojen osuus. Urbaani alue oli ensimmäisen asteen terminä, kun taas pelto oli sekä ensimmäisen asteen että toisen asteen terminä (liite 11). Malli selitti 28,8 prosenttia sinkkipitoisuuksien vaihteluista valuma-alueilla ja AIC-arvo oli 192,78. Hierarkkisessa osituksessa ympäristömuuttujien osuuksien välillä ei ollut suuria eroja, mutta eniten tekijöistä erottui kiintoainespitoisuus 14,5 % osuudellaan muiden osuuksien vaihdellessa seitsemästä kahdeksaan prosenttiin (kuva 30a). Analyysissa ilman vedenlaatumuuttujia TIA selitti suurimman osuuden (21,0 %) sinkkipitoisuuksista, teollisuuden (18,3 %) ja asutusalueiden (15,3 % ja 13,5 %) ollessa seuraavina (kuva 30b).



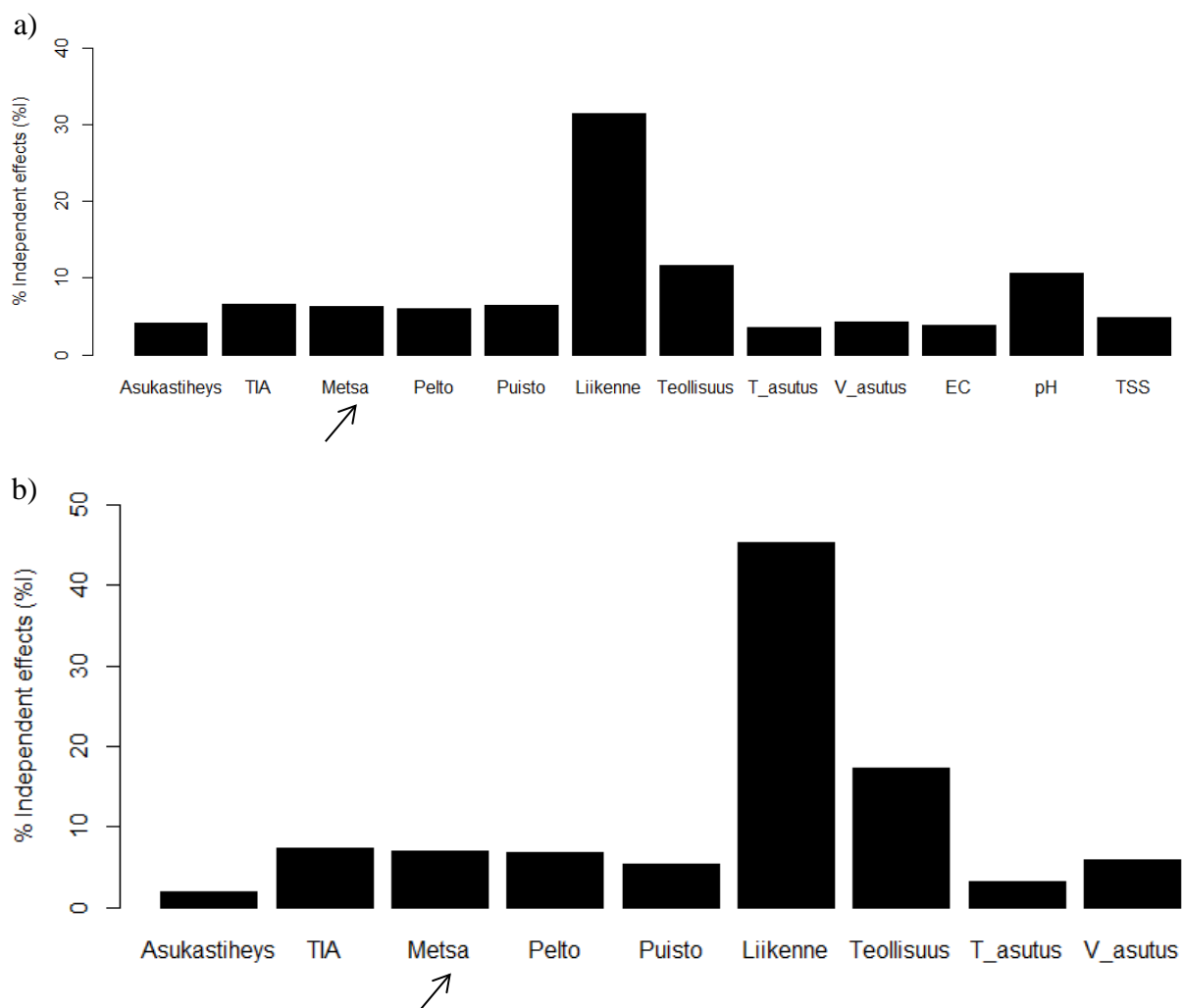
Kuva 30. Sinkkipitoisuuksia selittävien ympäristömuuttujien suhteelliset osuudet. Kaikkien muuttujien hierarkkisessa osituksessa kiintoaineen suuri suhteellinen vaikutus sinkkipitoisuuteen nousi esille (a), kun taas maankäyttömuotojen, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan välisessä analyysissä TIA ja teollisuus olivat suurimmat vaikuttajat (b). Ylöspäin osoittava nuoli kuvaa Spearmanin korrelaation perusteella tilastollisesti merkitsevää positiivista korrelaatiota.

Arseenipitoisuuden monimuuttujamallissa oli merkitsevinä terminä ainoastaan kiintoainespitoisuus toisen asteen terminä (liite 12). Monimuuttujamallin AIC-arvo oli 166,82 ja se selitti vain 12,8 prosenttia arseenipitoisuuksien vaihteluista. Kiintoainespitoisuus ei kuitenkaan ollut hierarkkisen osituksen perusteella ympäristömuuttujista suhteellisesti selittävintä muuttujaa arseenipitoisuuksille, vaan analyysissä suurimmat osuudet saivat läpäisemättömän pinta (11,7 %) sekä peltojen osuus (13,2 %) (kuva 31a). Vedenlaatumuuttujattomasta osituksesta nämä kaksi muuttujaa selittivätkin arseenipitoisuuksia parhaiten, tosin järjestys muuttui läpäisemättömän pinnan osuus noustessa 26,0 prosenttiin ja peltojen osuuden 22,3 prosenttiin. Muiden osuudet jäivät kymmeneen prosenttiin ja sen alle (kuva 31b).



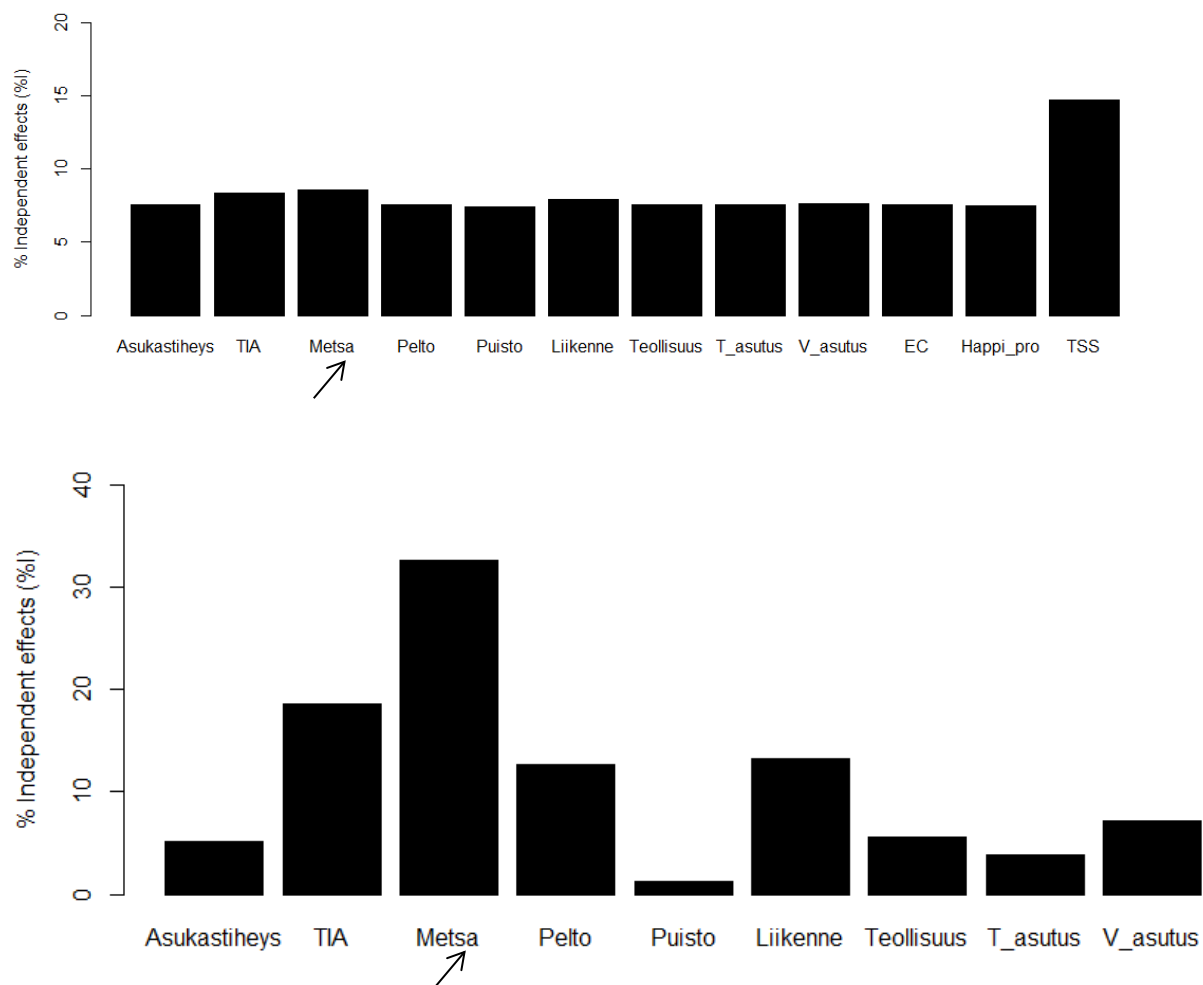
Kuva 31. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset arseenipitoisuuksiin. Kaikista muuttujista isoimmat vaikutukset arseenipitoisuuksiin valuma-alueilla oli pelloilla (a), mutta valuma-aluemuuttujien analyysissä läpäisemätön pinta nousi suurimmaksi tekijäksi pellon ohi (b).

Kadmiumpitoisuuksille ei löytynyt merkitseviä selittäviä termejä monimuuttujamallissa, mutta ympäristömuuttujilla oli silti hierarkkisen osituksen perusteella suhteellisia eroja sen vaihteluiden selittävyydessä. Liikenne (31,5 %) ja teollisuus (11,7 %) erottuivat pH:n (10,6 %) kanssa muista muuttujista (kuva 32a). Vaikka analyysiin jätettiin ainoastaan valuma-aluemuuttujat, liikenne (45,3 %) ja teollisuus (17,3 %) selittivät yhä yhteensä lähes kaksi kolmasosaa kadmiumpitoisuuksien vaihteluista (kuva 32b).



Kuva 32. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset kadmiumpitoisuuksiin. Liikenne erottui vahvimpana vaikuttajana pitoisuuksiin niin kaikkien ympäristömuuttujien (a) kuin valuma-aluemuuttujien keskeisissä analyyseissa (b). Nuolet merkitsevät Spearmanin korrelaation perusteella tilastollisesti merkitsevää positiivista korrelaatiota metsien osuuden ja kadmiumpitoisuuksien välillä.

Lyijypitoisuuksien vaihteluja kuvasi hierarkkisen osituksen perusteella parhaiten kiintoainespitoisuus (14,7 %) muiden osuuksien vaihdellessa 7–8 prosenttiin (kuva 33a). Kun vedenlaatu muuttujat jätettiin analyysistä pois, metsän osuus (33,0 %) sekä läpäisemätön pinta (18,5 %) selittivät parhaiten vaihteluita (kuva 33b). Nämä kaksi suhteellisesti selittävintä tekijää olivat tilastollisesti merkitsevinä myös monimuuttujamallissa, sillä se koostui metsän ja kiintoainespitoisuuden ensimmäisen asteen termeistä selittäen 19,6 % lyijypitoisuuden vaihteluista (liite 13). Mallin AIC-arvo oli 201,15.



Kuva 33. Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset lyijypitoisuuksiin valuma-alueilla elokuussa 2013. Kiintoainespitoisuus nousi esille kaikkien muuttujien analyysissä (a), mutta valuma-aluemuuttujien välillä suhteellisesti eniten vaikutusta oli metsillä (b).



## **5 Tulosten tulkinta**

### **5.1 Metallipitoisuudet**

Koska kaikki tinapitoisuudet kahta lukuun ottamatta jäivät alle määrittäysrajan, tinaa ei todennäköisesti esiinny kaupunkivesissä havaittavia määriä. Muiden metallien korkeimmat pitoisuudet ylittivät Etelä-Suomen latvapurojen pitoisuudet jopa moninkertaisesti, mutta suurimmalla osalla keskimääräiset pitoisuudet olivat Lahermon ym. (1996) määrittämien taustapitoisuuksien tasolla (taulukot 2 ja 7). Kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuuksien mediaanit ja keskiarvot olivat molemmat taustapitoisuuksia suurempia, kun taas kadmiumin, kromin ja mangaanin keskiarvot ylittivät taustapitoisuudet, mutta mediaaniarvot eivät.

Raudan ja vanadiumin keskiarvoiset ja mediaanipitoisuudet olivat Lahermon ym. (1996) määrittämiä pitoisuuksia pienempiä, mutta korkeimmat pitoisuudet olivat raudalle kolminkertaisia ja vanadiinilla noin 1,5-kertaisia taustapitoisuuksien ylärajaan nähden. Huolestuttavinta pitoisuuksissa oli kadmiumin korkein pitoisuus 3,383 µg/l, joka oli noin 80-kertainen Etelä-Suomen latvapurojen pitoisuuksiin verrattuna. Pitoisuus ylittää myös WHO:n (2011) suosituksen maksimiarvon 3 µg/l juomavedelle.

### **5.2 Maankäytön vaikutus metallipitoisuuksiin**

#### **5.2.1 Alumiini**

Vahva korrelaatiokerroin metsän ja alumiinipitoisuuden välillä sekä metsän ensimmäisen asteen termin hyvä selittävyys yksimuuttujaisessa GLM:ssa luovat kuvaa valuma-alueiden alumiinipitoisuuden suhteellisen lineaarisesta riippuvaisuudesta metsien osuuteen. Tulosta selittää, että alumiinin isoin lähde on maaperä, johon vesi metsissä pystyy imeytymään ja josta se lopulta purkautuu uomiin. Koska satava vesi voi olla kaupunkien läheisissä metsissä laskeumasta johtuen hapanta, se liuottaa kulkunsa aikana alumiinia maaperästä. Kaupunkialueella taas läpäisemättömien pintojen epäpuhtaudet neutraloivat sadeveden happamuutta (Ruth 2004) eikä vettä pääse maaperään yhtä paljon. Tämä selittää myös liikenteen ja tiiviin sekä väljän asutuksen hieman merkitsevät selittävyydet malleissa, sillä niiden osuuksien kasvaessa alumiinipitoisuus analyysien perusteella laskee.

Peltojen osuus selitti 16,6 % alumiinipitoisuuden vaihteluista toisen asteen mallillaan. Peltoilla ei kuitenkaan ollut merkitsevää korrelaatiota alumiinipitoisuuksien kanssa, mikä todennäköisesti se johtuu siitä, että mallin mukaan muuttujien vaikutus ei ole lineaarinen vaan käyräviivainen. Tulos eroaa aiempien tutkimusten tuloksista, joissa alumiinipitoisuuksien on todettu nousevan peltoalueilla (Kang ym. 2010; Kamjunke ym. 2013), sillä nyt pääkaupunkiseudulta saatujen tulosten perusteella jo 22 prosentin jälkeen peltojen osuuden kasvu ei enää nosta alumiinipitoisuuksia, vaan laskee niitä.

### **5.2.2 Vanadiini**

Korrelaatioiden mukaan maankäyttömuotojen vaikutukset ovat samansuuntaisia kuin vanadiinin lähteiden perusteella voi odottaa: liikenteessä käytetään paljon fossiilisia polttoaineita, kun taas peltoalueilla niiden käyttö on vähäistä. Pelto oli maankäyttömuodoista ainoa, jolla oli merkitsevä termi yhden muuttujan malleissa, mutta sekään ei selittänyt edes kymmenystä vanadiinipitoisuuksien vaihteluista. Vaikuttaa siltä, että maankäyttömuodot eivät ole tärkein vanadiinipitoisuuksien vaihteluita selittävä tekijä kyseisillä valuma-alueilla, vaikka niiden välillä löytyykin hieman merkitseviä vastaavuussuhteita. Aiemmissä tutkimuksissa vanadiini ei ole ollut esillä analysoiduissa metalleissa tai sen ei ole todettu vaihtelevan maankäyttömuotojen mukaisesti.

### **5.2.3 Kromi**

Analyysien perusteella ainoa kromiin vaikuttava maankäyttömuoto on pelto toisen asteen GLM-mallissa. Tämä on osittain aiempia tutkimuksia vastaava tulos, sillä niissäkin peltojen on todettu nostavan kromipitoisuuksia (Charkhabi ym. 2005; Yu ym. 2014). Peltojen pitoisuuksia nostava vaikutus kuitenkin kääntyy laskuun 20 % osuuden jälkeen, mikä ei selity aiemmilla tuloksilla tai kromin lähteillä. Kromia on esimerkiksi osassa lannoitteista, joiden käytön pitäisi lisääntyä peltojen osuuden kasvaessa. Tutkimuksessa ei myöskään noussut esille urbaanin alueen kromipitoisuuksia laskevaa tai metsien nostavaa vastetta, jotka Yu ym. (2014) havaitsivat Kiinassa kromin kokonaispitoisuuksille.

### **5.2.4 Mangaani ja rauta**

Peltojen osuus nostaa mangaanipitoisuuksia valuma-alueilla korrelaatioanalyysin mukaan ja samaan tulokseen on päätyntä Yu ja muut (2014) tutkimuksessaan. Koska mangaani korreloi negatiivisesti happipitoisuuden kanssa tutkimuksessa, peltojen vaikutus man-

gaanipitoisuuksiin voi aiheutua epäsuorasti. Peltoisilla alueilla vesistöihin saattaa nimittäin tulla ravinnekuormaa, joka rehevöittää vesistöä, mikä puolestaan saattaa vähentää veden happipitoisuutta. Happipitoisuuden pienentyessä liukoinen mangaanipitoisuus kasvaa (Hayzoun ym. 2015), jolloin pelto on vedenlaatumuuttujien kautta lisännyt veden mangaanipitoisuutta. Aiemmistä tutkimuksista poiketen mangaanipitoisuus tämän tutkimuksen perusteella ei nouse teollisuusalueilla, eikä urbaaneilla alueilla ole merkitsevää vaikutusta pitoisuuksiin.

Raudan tulokset olivat pitkälti samankaltaisia kuin mangaanin, vaikka peltojen merkitys pitoisuuksille ilmeni eri analyyseilla. Kang ym. (2010) tulokset ovat samansuuntaisia saatujen tulosten kanssa, eli rautapitoisuudet vaikuttavat nousevan peltojen osuuden kasvaessa. Syyt ovat todennäköisesti samoja kuin mangaanilla eli peltojen osuus vaikuttaa veden happipitoisuuteen ravinteiden kautta, mikä taas vuorostaan aiheuttaa rautapitoisuuksien kasvun hapen vähentyessä. Saadussa mallissa isoimpien peltoprosenttien suuret pitoisuudet käänsivät mallin jyrkästi nousevaksi 75 % kohdalla, mikä saattaa johtua pienestä määrästä peltovaltaisten valuma-alueiden pitoisuustuloksia. Pitoisuudet eivät siis todennäköisesti luonnossa nouse yhtä jyrkästi kuin mallin loppu antaa olettaa.

### **5.2.5 Nikkeli**

Nikkelipitoisuuksien voidaan olettaa aiempien tutkimuksien tapaan nousevan urbaaneilla alueilla, mutta nyt saatujen tuloksien perusteella näin ei ole. Kang ym. (2010) ja Yu ym. (2014) tutkimuksista poikkeava tulos voi johtua siitä, että valuma-alueiden maankäyttöluokitus oli tässä tutkimuksessa tarkempi kuin heillä. Nyt ei tarkasteltu koko urbaanin alueen vaikutusta, vaan sen osa-alueiden merkitystä, jolloin yksittäisten osa-alueiden vaikutukset ovat voineet jäädä pieniksi. Analyysien mukaan nikkelipitoisuuksiin valuma-alueilla vaikuttaa ainoastaan metsien osuus ja sekin toisen asteen GLM-mallilla. Käyräviivaisessa mallissa pitoisuudet saavuttavat huippuarvonsa 60 % metsäosuuden kohdalla, jonka jälkeen malli ennustaa pitoisuuksien pienenevän tätä metsäisemmällä alueilla. Nikkelipitoisuuksien suureneminen metsäalueilla johtuu todennäköisesti happamasta sateesta kuten alumiinilla. Nikkeliä ei kuitenkaan ole luonnostaan maaperässä merkittäviä määriä kuten esimerkiksi alumiinia, joten nikkeli on peräisin metsien ulkopuolisesta kuormituksesta. Yksi vaihtoehto on ilmaperäinen laskeuma, sillä nikkeliä päätyy ympäristöön fossiilisten polttoaineiden käytöstä ja teollisuuden sekä voimaloiden toiminnasta (Lahermo ym. 1996).

Selvää on kuitenkin se, että tulokset eroavat Yun ja muiden (2014) kokonaispitoisuuksista, jotka pienenevät metsäisillä alueilla.

### **5.2.6 Kupari**

Kuparin kutsuminen merkittäväksi ihmistoiminnan indikaattorimetalliksi osoittautui tämän tutkimuksen perusteella oikeutetuksi. Tilastollisesti merkittävät positiiviset korrelaatiot liikenteen, teollisuuden ja tiiviin asutuksen kanssa sekä merkitsevät termit yhden muuttujan malleissa kahdella ensimmäisellä maankäyttömuodolla ovat edellisten tutkimusten mukaisia ja selittyvät kuparin lähteillä. Näiden kolmen positiivisen vaikutussuhteen vuoksi urbaanilla alueella on oletettavasti kuparipitoisuuksia suurentava vaikutus valuma-alueilla kuten Pip (2005) ja Kang ym. (2010) totesivat, vaikka Yu ym. (2014) eivät löytäneet tällaista vastetta tutkimuksessaan. Urbanin alueen positiivinen vaste olisi saanut lisävahvistusta vastakkaisesta korrelaatiosta, jonka Sliva & Williams (2001) ja Kamjunke ym. (2013) ovat metsän kanssa havainneet, mutta sitä ei analyysien perusteella Helsingin seudulta löytynyt.

Puistojen positiivinen korrelaatio kuparipitoisuuden kanssa on yhdenmukainen Pipin (2005) tutkimuksen kanssa. Siinä pitoisuus selittyi lammikoiden leväntorjuntaan käytetyllä kuparisulfaatilla. Peltojen ja kuparipitoisuuden negatiivinen korrelaatio on vastakkainen Yun ja muiden (2014) tuloksien kanssa, sillä heidän mukaansa kuparin kokonaispitoisuus nousi peltoalueilla. Koska Mosley & Peaken (2001) mukaan kupari todennäköisesti pysyy liukoisena vedessä, ei tuloksien eroa voi selittää edes partikkeleihin sitoutuneen kuparimäärän suurenemisella. Pelto oli kuitenkin merkitsevä termi myös yleistetyssä lineaarisessa mallissa pystyen selittämään aineiston vaihteluista yli kymmenesosan, joten ainakin Helsingin seudun tutkituilla peltoisilla valuma-alueilla löytyy tyypillisesti pienempiä kuparipitoisuuksia kuin esimerkiksi asutusalueilla todennäköisesti kuormituslähteiden puuttumisen vuoksi.

### **5.2.7 Sinkki ja arseeni**

Sinkkipitoisuuksien on todettu tulevan suurilta osin rakennetuilta alueilta (Kuusisto ym. 2005), mitä tukee saatu tulos sinkin positiivisesta korrelaatiosta teollisuusalueiden kanssa, vaikka ne ovat vain osa rakennettuja alueita. Teollisuusalueiden sinkkipitoisuuksia kasvattavan vaikutuksen lisäksi ainut tilastollisesti merkittävä tulos analyysissä oli peltojen hyvä

selittävyys toisen asteen GLM-mallissa. Mallin perusteella sinkin määrä nousee peltojen 25 % osuuteen asti ja laskee sen jälkeen. Yun ja muiden (2014) mukaan sinkin kokonaispitoisuus nousee peltoisilla alueilla ja koska kyseisessä tutkimuksessa peltojen osuus oli enimmillään 29 % valuma-alueesta, tulokset tukevat toisiaan. Koska analyysien mukaan sinkkiä ei tule vesiin merkittävässä määrin esimerkiksi asuinalueilta tai liikenteestä toisin kuin Davis ym. (2001), Kuusisto ym. (2005) ja Pip (2005) ovat todenneet, sinkki ei vaikuta yhtä hyvältä indikaattorimetallilta ihmisen toiminnalle Helsingin seudulla kuin kupari.

Arseenipitoisuuksien yhteyksiä tutkimuksessa käytettyihin maankäyttömuotoihin ei ole aiemmin havaittu. Analyysien perusteella Helsingin seudun valuma-alueilla peltojen osuus selittää hieman merkitsevästi pitoisuuksien vaihteluita negatiivisesti korreloiden. Suurin osa arseenin lähteistä onkin enemmän muissa maankäyttöluokissa esiintyviä, mutta arseenia on todettu olevan jonkin verran lannoitteissa sekä torjunta-aineissa (Lahermo ym. 1996). Tuloksista päätellen tällaisia aineita ei todennäköisesti käytetä Helsingin seudun pelloilla.

### **5.2.8 Kadmium**

Kadmiumin ja maankäyttöluokkien väliset yhteydet olivat suurelta osin täysin päinvastaisia kuin aiemmissa tutkimuksissa. Urbanin alueen ja erityisesti liikenteen pitäisi kasvattaa kadmiumpitoisuuksia (Pip 2005; Wilson & Weng 2010), mutta yhden muuttujan mallien mukaan liikenne selittää miltei puolet kadmiumin vaihteluista ja kadmiumpitoisuudet laskevat liikennealueiden lisääntyessä.

Puistojen ja kadmiumin negatiivisen vasteen yhden muuttujan GLM-mallissa voi selittää helposti, sillä puistoissa ei tyypillisesti ole paljoa kadmiumin lähteitä. Toisin kuin lähteiden perusteella olettaa, Spearmanin korrelaation mukaan metsien osuus suurentaa hiukan valuma-alueen vesien liukoista kadmiumpitoisuutta, mutta tällaiseen tulokseen on päässyt myös Yun ja muut (2014) kokonaispitoisuuden osalta. Todennäköisesti selitys tähän yhteyteen on suhteellisen samanlainen kuin nikkelillä eli hapan sadevesi saa ulkopuolisesta kuormituslähteestä maaperään kertyneen kadmiumin liukenemaan veteen metsissä, kun taas kaupungeissa pintojen epäpuhtaudet neutraloivat sadeveden happamuuden.

### 5.2.9 Lyijy

Lyijypitoisuudet ovat aiempien tutkimuksien mukaan tyypillisesti suurempia urbaanilla alueella (Kuusisto ym. 2005) ja erityisesti liikenteen ja teollisuuden alueilla (Wilson & Weng 2010). Tuloksien perusteella liikenne kuitenkin vähentää lyijypitoisuuksia valuma-alueilla yhden muuttujan mallissa. Mallin selitysaste on kuitenkin alle kymmenen prosenttia, joten se ei selitä hyvin lyijypitoisuuksien vaihteluita Helsingin seudulla. Metsän ja lyijyn välillä on suhteellisen vahva positiivinen korrelaatio ja metsä on merkitsevä termi myös yhden muuttujan mallissa. Todennäköisesti metsän ja lyijypitoisuuksien vuorovaikutussuhde on samankaltainen kuin alumiinin, sillä lyijyä on todettu kertyneen maaperään aiemmin, kun lyijyä käytettiin polttoaineissa (Lahermo ym. 1996).

## 5.3 Asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan vaikutukset metallipitoisuuksiin

Sinkin pitoisuudet eivät korreloi valuma-alueella läpäisemättömän pinnan kanssa toisin kuin Kuusisto-Hjort & Hjortin (2013) sedimenttitutkimuksen perusteella odottaa. Ne eivät tutkimuksen mukaan ole vaikutussuhteessa asukastiheydenkään kanssa, kuten eivät ole kromi-, mangaani-, rauta-, arseeni tai kadmiumpitoisuudet. Asukastiheyden tai läpäisemättömän pinnan avulla ei siis todennäköisesti voi Helsingin seudulla ennustaa vedenlaadun heikkenemistä kyseisten metallien osalta. Toisaalta analyysien mukaan asukastiheys ja TIA vaikuttavat alumiinipitoisuuksiin samalla tavalla kuin urbaani alue eli negatiivisesti korreloiden. Kummankaan selitysaste ei ollut kovin suuri, mutta niiden ja maankäyttömuotojen analyysien perusteella alumiini ei lisäännä ihmisen keskittyneestä toiminnasta johtuen juuri toimintojen valuma-alueilla.

Asukastiheydellä on tässä aineistossa enemmän vaikutusta vanadiinipitoisuuksiin kuin läpäisemättömien pintojen osuudella. Asukastiheys tyypillisesti lisää fossiilisten polttoaineiden käyttöä, kun taas läpäisemättömät pinnat eivät sitä itsessään tee. Molempien selitysaste jäi kuitenkin pienemmäksi kuin maankäyttömuotojen mallien, joten ne eivät ole todennäköisesti parhaiten selittäviä tekijöitä vaihteluille, vaikka vanadiini vaikuttaakin olevan yksi metalleista, jonka pitoisuuksia kasvava asukastiheys sekä läpäisemättömän pinnan osuus suurentavat.

Kupari toimii taas hyvänä ihmistoiminnan indikaattorina kuten maankäyttömuotojen yhteydessä: sen pitoisuudet vaikuttavat nousevan niin TIA:n kuin asukastiheyden kasvaessa. Asukastiheyden merkitsevä toisen asteen malli kääntyy kuitenkin todennäköisesti liikaa yhdestä ainoasta suuren asukastiheyden pienestä kupariarvosta, minkä vuoksi mallin suuren asukastiheyden ennusteet eivät pitäne paikkaansa. Lämpäsemättömien pintojen vaikutussuhde liukoiseen kupariin näyttää seuraavan Kuusisto-Hjort & Hjortin (2013) toteamaa positiivista korrelaatiota Helsingin purojen sedimenttien kuparipitoisuuksille.

Toisen asteen mallin mukaan asukastiheys ensin nostaa hiukan nikkelipitoisuuksia, mutta laskee sen jälkeen jyrkästi. Nikkeli vaikuttaa näiden tulosten perusteella käyttäytyvän yhä enemmän alumiinin tapaisesti eli sen pitoisuudet eivät tutkimuksen mukaan lisäänty ihmistoiminnan alueilla. Lyijyn lämpäsemättömän pinnan malli oli hyvin samankaltainen sen liikennealueiden mallin kanssa, vaikka ensimmäisen mallin selityssaste jäi hiukan jälkimmäistä pienemmäksi. Liukoinen lyijy ei siis vaikuta käyttäytyvän kuten sedimenttien metallit Kuusisto-Hjort & Hjortin (2013) tutkimuksessa, jossa lämpäsemättömän pinnan määrä päinvastoin lisäsi lyijypitoisuuksia. Sitä tosin voi selittää se, että tässä tutkimuksessa on huomioitu ainoastaan liukoiset pitoisuudet, ja lyijyllä on todettu taipumus sitoutua kiintoaineeseen (Mosley & Peake 2001) ja TIA:n kasvu voi lisätä kiintoaineen määrää vedessä.

## **5.4 Ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset**

Alumiinipitoisuudet eivät monimuuttujaisen mallin perusteella suurene urbaaneilla alueilla toisin kuin Suomen aiemmissa tutkimuksissa on todettu. Malli vahvistaa muiden analyysien luomaa käsitystä alumiinin heikosta vasteesta ihmisen paikalliseen toimintaan, sillä mallissa on urbaanin alueen lisäksi metsä ensimmäisen ja toisen asteen terminä positiivisella vasteella. Metsien osuus oli suhteellisesti voimakkain alumiinipitoisuuksiin vaikuttava ympäristömuuttuja hierarkkisen osituksen mukaan eivätkä edes vedenlaadun muuttujat päässeet lähelle sen suhteellista osuutta. Suurimmat pitoisuudet eivät siis tutkimuksen valuma-alueilla tule pelloilta, kuten Kang ym. (2010) ja Kamjunke ym. (2013) tutkimuksissa, vaan metsistä.

Hierarkkisen osituksen perusteella asukastiheys on suurin vanadiinipitoisuuksiin vaikuttava tekijä. Tätä tukevat vanadiinin lähteet, vaikka aiemmissa tutkimuksissa ei ole huomattu

vanadiinin osalta kyseisten muuttujien vaikutuksia. Liikenne ei silti ole analyysin mukaan suurivaikutteinen tekijä, vaikka fossiilisten polttoaineiden käytön perusteella näin odottaa. Toisaalta tutkimuksessa liikennealueita ei painotettu liikennemäärillä, vaan metsätie ja valtatie olivat yhtäläisiä ja ero tuli vain pinta-alasta. Tämä saattaa selittää liikenteen suhteellisen osuuden pienuutta.

Kromipitoisuuteen vaikuttaa monimuuttujamallin perusteella valuma-alueen peltojen määrä, mutta tutkittaessa kaikkia mahdollisia vuorovaikutussuhteita, peltojen suhteellinen vaikutus jää pienemmäksi kuin asukastiheyden tai teollisuuden. Näiden muuttujien vaikutussuhteet ovat siis todennäköisesti kompleksisempia kuin yksinkertaiset ensimmäisen ja toisen asteen mallit. Asukastiheyden tai teollisuuden vaikutuksia kromipitoisuuksiin ei ole aiemmissa tutkimuksissa havaittu, mutta lähteiden perusteella ne ovat loogisia tekijöitä. Hierarkkisessa osituksessa edellisten lisäksi nousi esiin pH:n suhteellisen suuri vaikutus kromiin, sillä sen osuus oli kolmanneksi suurin ympäristömuuttujista.

Analyysien mukaan mangaanipitoisuuksien vaihteluita valuma-alueilla selittävät paremmin vedenlaadun muuttujat kuin valuma-alue muuttujat. Vedenlaadun muuttujista nousivat esiin sähkönjohtokyky ja kiintoainekes, joista molemmat olivat positiivisesti korreloituneita pitoisuuksien kanssa, vaikka korrelaatiot eivät olleet tilastollisesti merkitseviä. Luoma & Rainbow'n (2008) mukaan kiintoainepitoisuuden noustessa liukoiset metallipitoisuudet laskevat, sillä metallit ovat taipuvaisia kerääntymään partikkeleiden pinnoille, mutta tuloksista päätellen mangaani ei sitoudu partikkeleihin tutkituilla valuma-alueilla. Korrelaatioiden perusteella tilastollisesti merkitsevä termi, pelto ei selitä suurta osuutta pitoisuuksien vaihteluista edes valuma-alue muuttujien välisessä osituksessa, vaan suurimmat osuudet ovat väljällä asuinalueella sekä metsällä. Kummankaan ei ole aiemmissa tutkimuksissa todettu vaikuttavan mangaanin pitoisuuksiin, joten tulokset olivat odottamattomia.

Rautapitoisuuksien vaihteluun monimuuttujamallin perusteella vaikuttavat eniten vedenlaadun muuttujat pH sekä happipitoisuus, ja mallin selittävyys on suhteellisen hyvä 21,9 %. Aiemmissa tutkimuksissa onkin löydetty negatiivinen korrelaatio liukoisen raudan ja kyseisten muuttujien välille (Lahermo ym. 1996; Kansal ym. 2013; Yu ym. 2014). Hierarkkisen osituksen perusteella pH:n suhteellinen vaikutus ei ole yhtä suuri kuin happipitoisuuden, vaan hapen suhteellisen pitoisuuden jälkeen suurin osuus on pelloilla. Peltojen



merkittävä vaste nousikin esille jo yhden muuttujan malleissa ja niiden suurta suhteellista vaikutusta tukevat aiemmat tutkimukset, joiden mukaan pelloilta tulee isoja rautapitoisuuksia (Kang ym. 2010).

Nikkelin monimuuttujamallin tulokset tukivat yhden muuttujan mallin tuloksia, sillä ainoa merkittävä termi oli metsien osuus. Se ei kuitenkaan noussut esille hierarkkisessa osituksessa kaikkien muuttujien osuuksien ollessa suhteellisen lähellä toisiaan. Nikkeli ei siis tässä aineistoissa vaikuta kertovan ihmisen paikallisen toiminnan vaikutuksista, vaan joku muu tekijä aiheuttaa sen pitoisuuden vaihtelut kaupunkivesissä. Tämä on täysin päinvastaista, mitä Kang ym. (2010), Wilson & Weng (2010), Stucker (2013) sekä Yu ym. (2014) ovat tutkimuksissaan todenneet.

Kuparipitoisuuksien monimuuttujamallilla oli paras selitysaste eri metallien malleista. Siinä oli termeinä urbaani alue sekä pelto, joista urbaanin alueen kasvaessa pitoisuudet suurenivat, kun taas peltojen osuuden suurentuessa pitoisuudet pienenevät. Malli käy hyvin yhteen edellisten tutkimusten kanssa, joissa rakennetun alueen on todettu tuottavan suurimmat kuparikuormat (Kuusisto ym. 2005) ja kasvattavan kuparipitoisuuksia (Pip 2005; Kang ym. 2010). Yu ym. (2014) kokonaiskuparipitoisuustulokset ovat sen sijaan niin urbaanin alueen kuin peltojen osalta täysin päinvastaisia saadun mallin kanssa. Hierarkkisessa osituksessa suurimmat osuudet kuparipitoisuuksien vaihteluista selittivät läpäisemätön pinta sekä puisto, kun taas metsän, väljän asutuksen sekä vedenlaadun muuttujien osuudet jäivät pieniksi. Kuusisto-Hjort & Hjortin (2013) mukaan TIA:ta voi käyttää sedimenttien kuparipitoisuuksien ennustamiseen puroissa, ja tämän tutkimuksen tulosten perusteella läpäisemätön pinta selittää tutkituista tekijöistä kuparipitoisuuksien vaihteluita parhaiten. Asukastiheyden merkitys jää osituksen mukaan pieneksi, eli edellisten analyysien merkittävistä tuloksista huolimatta se ei muiden muuttujien joukossa selitä suurta osaa pitoisuuksien vaihteluista.

Sinkkipitoisuuteen vaikuttaa hierarkkisen osituksen mukaan tekijöistä eniten kiintoainespitoisuus, vaikka monimuuttujamallin perusteella urbaani alue ja peltojen osuus olivat tilastollisesti merkittäviä tekijöitä. Pelkkien valuma-aluemuuttujien osituksessa urbaanin alueen osatekijät teollisuus sekä TIA selittävät suurimman osan sinkin vaihteluista. Molempien onkin aiemmissa tutkimuksissa sanottu aiheuttavan suurempia sinkkipitoisuuksia (Kang

ym. 2010; Kuusisto-Hjort & Hjort 2013). Myös monimuuttujamallia tukevat aiemmat tutkimukset, joiden mukaan sinkin pitoisuudet ovat korkeampia urbaaneilla alueilla (Pip 2005; Kang ym. 2010). Malli kuitenkin ennustaa hyvin pientä nousua pitoisuuksiin rakennetun alueen osuuden kasvaessa.

Arseenipitoisuuden monimuuttujamallin ainoa merkitsevä tekijä oli kiintoainespitoisuus, joten valuma-aluemuuttujat eivät olleet arseenipitoisuuksien vaihteluita selittäviä tekijöitä tämän analyysin perusteella. Hierarkkisessa osituksessa suurimmat osuudet selittävydestä olivat pelloilla ja läpäisemättömällä pinnalla, joten aikaisempi pellon yhden muuttujan malli vaikuttaa oikealta, vaikka Vander Laan ym. (2013) eivät havainneet merkitseviä eroja maankäyttömuotojen vaikutukselle. Monimuuttujamallin voi tämän vuoksi päätellä liian yksinkertaiseksi, jotta sen rakentamisessa voi huomioida arseenipitoisuuksiin vaikuttavia tekijöitä riittävästi. Siihen ainoana jääneellä kiintoainespitoisuudella ei ole hierarkkisen osituksen mukaan suurempaa yhteyttä arseenipitoisuuksien vaihteluihin kuin muilla tekijöillä.

Hierarkkisessa osituksessa liikenteen vaikutus kadmiumpitoisuuksiin korostui. Toiseksi suurin osuus on teollisuudella, joka korrelaation perusteella vaikuttaa kadmiumpitoisuuksiin lisäävästi, mitä kadmiumin lähteet teollisuudessa tukevat. Yksinkertainen monimuuttujamalli ei pystynyt kuvaamaan kadmiumpitoisuuksien vaihteluita muuttujilla, sillä mikään niistä ei ollut mallissa tilastollisesti merkitsevä. Sitä vastoin lyijyn monimuuttujamallin selittävyys oli suhteellisen hyvä (19,6 %), ja siinä olleet muuttujat metsä ja kiintoainespitoisuus olivat myös hierarkkisen osituksen kahdessa analyysissä isoimmat osuudet omaavia. Kaikkien tekijöiden osituksessa ainoastaan kiintoainespitoisuudella oli muita isompi osuus, mikä kuvanee valuma-alueen liukoisen lyijypitoisuuden todennäköistä alkuperää sedimenteissä tai maaperässä. Korrelaation ja yhden muuttujan mallien tuloksia tukien metsällä oli isoin suhteellinen vaikutus valuma-aluemuuttujien välisessä osituksessa, vaikka aiemmissa tutkimuksissa ei samanlaista yhteyttä ole löydetty.

## 6 Luotettavuus

Tutkimuksen tekoon liittyy aina epävarmuustekijöitä, joista kaikkia ei voi hallita, mutta jotka pitää ottaa huomioon tulosten tulkinnassa. Tässä tutkimuksessa näitä tekijöitä kohdattiin näytteenoton ja kemiallisten sekä tilastollisten analyysien aikana. Osittain epävarmuustekijät liittyvät valittuihin menetelmiin ja käytettyihin aineistoihin.

Virtaavan veden näytteet ovat tyypillisesti yhden hetken näytteitä ja vedenlaatu voi vaihdella uomissa suhteellisen nopeasti johtuen erityisesti pistekuormituksesta. Tutkimuksessa käytettiin yhden näytteenottokerran näytteitä eikä esimerkiksi useamman keskiarvoja tai mediaaneja. Tällöin tuloksiin on helposti voinut tulla näyte, joka ei kuvasta valuma-alueen keskimääräistä vedenlaatua, vaan hetkellistä. Vaikka näytteenottopisteet pyrittiin valitsemaan niin, ettei niissä ole pistemäisiä kuormituslähteitä lähellä, niiden kokonaan poissulkeminen kaupunkivesissä on hankalaa.

Metallinäytteiden ottoon ja käsittelyyn liittyy kontaminaation vaara, sillä analysoitavat pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Sen vuoksi näytteenotossa, näytteiden käsittelyssä ja analyysissä huolehdittiin standardien mukaisesta puhtaudesta ja käytettiin yleisiä laaduntarkkailutekniikoita eli nolla-, rinnakkais- ja vertailunäytteiden samanaikaista analyysiä. Tämän vuoksi kontaminaation ei pitäisi olla vaikuttanut saatuihin tuloksiin.

Valuma-alueuuttujien analyysissä epävarmuutta aiheuttivat koordinaatistomuunnokset, joista voi aiheutua virheitä aineiston tarkkuuteen. Koska kaikkien muuttujien aineistot eivät olleet vuodelta 2013 kuten kerätyt vedenlaatusäilykkeet, voivat aikavälillä tapahtuneet muutokset vaikuttaa tuloksiin. Aineistoista yritettiin kuitenkin saada ajankohtaisin versio, jos se vain oli mahdollista. Lisäksi läpäisemättömän pinnan analyysissä jouduttiin käyttämään keskeneräistä aineistoa, sillä sen haluttiin kuvaavan mahdollisimman hyvin näytteenottohetkeä. Luotettavuuden takaamiseksi saatuja valuma-alueiden TIA-arvoja verrattiin Mailammin (2014) analyysien arvoihin eivätkä ne eronneet merkittävästi.

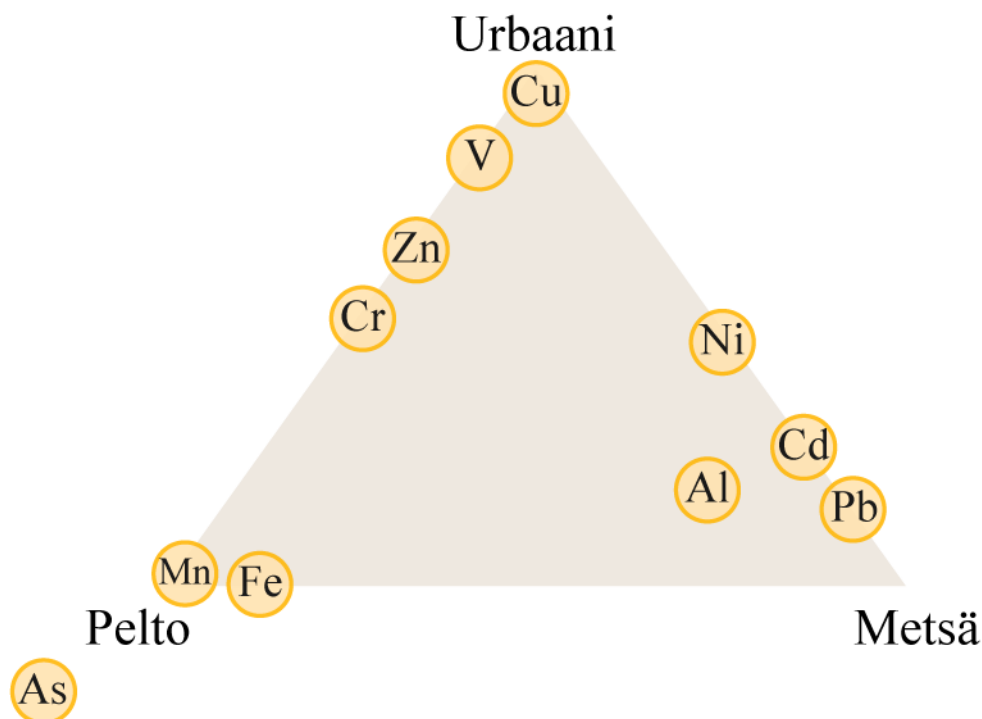
Tutkimuksen otoskoko (68 valuma-aluetta) on suhteellisen pieni mallinnukseen, vaikka se on alan aiempiin tutkimuksiin nähden suuri. Otskoon pienuus voi kuitenkin vaikuttaa tuloksiin, sillä pienestä otoksesta voi olla vaikeampi havaita selkeitä suhteita tai ne voivat jopa jäädä näkymättömiin. Lisäksi yksittäiset pitoisuudet voivat helpommin vaikuttaa korre-

laatiokertoimiin tai mallin sovitukseen. Valitettavasti rajallisen kapasiteetin sekä sopivien alueiden vähyyden vuoksi otoskokoa ei tutkimuksessa voitu suurentaa ja tuloksien tarkastelussa on yritetty huomioida mahdolliset otoskoon vaikutukset.

Monimuuttujamalleja muodostaessa havaittiin, että termien järjestys vaikutti niiden tilastolliseen merkittävyyteen. Tämän vuoksi saadut mallit riippuivat siitä, millaisesta mallista aloitit takaapäin askeltavan poiston käytön. Virhettä yritettiin pienentää muodostamalla malli myös lisäävällä menetelmällä. Joissakin kohdin toisella tapaa muodostettu malli selitti paremmin metallipitoisuuksien vaihteluita kuin alkuperäinen, jolloin se huomioitiin tuloksissa.

Kaikissa analyyseissa luotettavuutta heikentänyt tekijä oli mahdollisten selittävien muuttujien puuttuminen. Tutkimuksessa keskityttiin erityisesti antropogeenisiin vaikutuksiin ja kaikista vaikuttavista tekijöistä ei ole täyttä varmuutta aikaisempien tutkimuksien perusteella. Tähän tutkimukseen valitut muuttujat ovat olleet esillä aiemmissa vedenlaadun tutkimuksissa. Lisäksi valuma-alueen vedenlaatuun vaikuttavat myös valuma-alueen maaperä, ilmasto ja kasvillisuus. Näistä syistä analyyseista saattoi puuttua joku tärkeä tekijä, joka selittää vaihteluita paremmin kuin nyt käytetyt tekijät.

## 7 Johtopäätökset



Kuva 34. Metallien esiintyminen eri maankäyttömuodoilla (urbaani, metsä, pelto) saatujen tulosten mukaan. Kolmion kärjet kuvaavat kunkin maankäyttömuodon suurinta vaikutusta, joka kauemaksi mentäessä pienenee. Aiempiin tutkimuksiin verrattuna (kuva 3) urbaanin alueen vaikutus kupariin ja peltojen vaikutukset rautaan sekä mangaaniin korostuvat. Metsät nostavat enemmän alumiinin, lyijyn ja kadmiumin pitoisuuksia kuin aiempien tulosten perusteella odotti. Tämän ja aiempien tutkimusten tulosten välillä pienimmät erot olivat nikkelin ja sinkin esiintymisessä. Maankäyttömuotojen ainoa vaikutus arseeniin on peltoalueiden pitoisuuksia vähentävä, joten arseeni on piirretty kuvion ulkopuolelle pellon viereen.

Tulosten perusteella maankäyttömuodot, asukastiheys sekä läpäisemätön pinta vaikuttavat eri metalleihin eri tavoin (kuva 34 ja taulukko 12). Kupari on tutkimuksen mukaan hyvä ihmistoiminnan indikaattorimetalli Helsingin seudulla, kun taas aiemmista tutkimuksista poiketen sinkki ei ole sellainen. Alumiini vähenee ihmistoiminnan alaisilla valuma-alueilla ja lisääntyy metsissä. Lähteiden perusteella odotetuilla maankäyttömuodoilla kadmium- ja lyijypitoisuudet pienenevät, mutta kasvavat metsissä. Mangaani- ja rautapitoisuudet ovat suurimmillaan peltovaltaisilla alueilla, kun taas vanadiinin pitoisuudet pienenevät peltojen osuuden kasvaessa, mutta suurenevät kuormituslähteiden suhteen loogisesti liikennealueilla. Maankäyttömuodot eivät tämän tutkimuksen mukaan vaikuta suuresti arseenipitoisuuksiin, vaikka peltojen osuuden vaihtelut valuma-alueilla selittävätkin alle kymmenyksen arseenipitoisuuksien vaihteluista.

Taulukko 12. Maankäyttömuotojen, asukastiheyden ja läpäisemättömän pinnan (TIA) vaikutukset metallipitoisuuksiin. Analyysitavat on eroteltu suluissa: sk = Spearmanin korrelaatio, GLM = yleis-tetty lineaarinen malli yhdelle muuttujalle. Tähdellä (\*) merkityissä malleissa yksi tai muutama suurempi tulos on saattanut kääntää mallin muodon käyräviivaisemmaksi.

	<b>Positiivinen vaste</b>	<b>Negatiivinen vaste</b>	<b>Käyräviivainen vaste</b>
<b>Metsä</b>	Al (sk, GLM) Cd (sk) Pb (sk, GLM)		Ni (GLM)
<b>Pelto</b>	Mn (sk)	V (sk, GLM) Cu (sk, GLM) As (GLM)	Al (GLM) Cr (GLM) Fe (GLM)* Zn (GLM)
<b>Puisto</b>	Cu (sk)	Cd (GLM)	
<b>Liikenne</b>	V (sk) Cu (sk)	Cd (GLM) Pb (GLM)	Cu (GLM)
<b>Teollisuus</b>	Cu (sk, GLM) Zn (sk)		Cu (GLM)
<b>Tiivis asutus</b>	Cu (sk)	Al (GLM)	
<b>Väljä asutus</b>		Al (GLM)	
<b>Asukastiheys</b>	V (sk, GLM) Cu (sk)	Al (GLM) Ni (GLM)	Cu (GLM)*
<b>TIA</b>	V (GLM) Cu (sk, GLM)	Al (GLM) Pb (GLM)	

Läpäisemätön pinnan osuuden ja asukastiheyden kasvu nostavat vanadiini- ja kuparipitoisuuksia valuma-alueiden vesissä, mutta laskevat alumiinin, nikkelin (asukastiheys) ja lyijyn (TIA) pitoisuuksia. Muiden metallien pitoisuuksiin kummallakaan ei ollut merkitseviä vaikutuksia. Aiemmissa tutkimuksissa asukastiheyden vaikutuksia yksittäisiin liukoisiin metalleihin ei ole selvitetty, joten saadut tulokset ovat uutta tietoa. Sedimenttien metalleista on aiemmin havaittu positiivinen vaste läpäisemättömällä pinnalla ja kuparilla.

Eri ympäristömuuttujien suhteelliset vaikutukset vaihtelevat metalleittain, mutta selkeästi joidenkin metallien pitoisuudet muuttuvat enemmän vedenlaatumuuttujien mukaan, kun taas osalla metalleista suurin vaste on urbaaneihin maankäyttömuotoihin, asukastiheyteen ja läpäisemättömään pintaan. Vedenlaatumuuttujien mukaan vaihtelevia metalleja ovat tutkimuksen perusteella mangaani, rauta, sinkki ja lyijy. Urbaanit tekijät vaikuttavat eniten vanadiinin, kromiin, kupariin ja kadmiumiin, joskin näistä osalla on vaikuttavimmissa tekijöissä myös veden pH (kromi, kadmium) sekä maankäyttömuodoista pelto (vanadiini, kupari) ja puisto (kupari). Nikkelillä hierarkkisen osituksen mukaan mikään tutkituista muut-

tujista ei vaikuttanut pitoisuuksiin muita suuremmin, ja alumiinilla ylivoimaisesti vaikuttavin muuttuja oli metsä.

Eri analyysien tulokset eroavat osittain, sillä ne tarkastelevat aineistoa hiukan eri näkökulmista. Esimerkiksi väljä asutus ei korreloi merkitsevästi alumiinin kanssa, mutta silti niiden välillä löytyi yhden muuttujan yleistetyssä mallissa tilastollisesti merkitsevä vaste. Ero on siinä, että korrelaatio etsii suoraviivaista suhdetta, kun taas yleistetty malli hyväksyy myös käyräviivaisen vasteen. Hierarkkinen ositus taas pystyi ottamaan huomioon myös muuttujien yhteiset vaikutukset, joten sen tulokset saattoivat helposti erota muiden analyysien tuloksista. Tämän vuoksi erilaisten käytettyjen analyysien tulokset toisaalta täydentävät toisiaan, mutta voivat osittain olla vastakkaisia.

Aiemmissa tutkimuksissa on kiinnitetty huomiota läpäisemättömän pinnan sopivuuteen valuma-alueiden vedenlaadun luokittelussa ja ennustamisessa (Schueler 2003). Toisaalta on todettu, että TIA ainoana muuttujana ei kerro koko totuutta, vaan sen kanssa pitää huomioida pintojen sijainti suhteessa uomiin tai tehokas läpäisemätön pinta (Brabec ym. 2002). Tämän tutkimuksen perusteella vanadiini- ja kuparipitoisuuksia voidaan ennustaa läpäisemättömän pinnan osuuden avulla, mutta koska tutkimuksessa käytetty otos on suhteellisen pieni, ei tätä ennustusmallia kannata viedä testaamatta tutkimusalueelta pois.

Tutkimuksen tuloksissa on otettava huomioon myös se, että koska kyseessä ovat kuivan kauden ja yhden hetken näytteet, pitoisuuksien ajallisesta vaihtelusta ei voi sanoa mitään. Saadut tulokset ovat rajoitetusti yleistettävissä muille ilmastollisesti ja maaperällisesti samankaltaisille alueille, ja osa tuloksista olikin aiempien tutkimuksien suuntaisia. Jotta yleistystä ajallisesti tai paikallisesti voi tehdä paremmin, on otoskokoa suurennettava ja ajallista kattavuutta lisäävä pidemmällä näytteenottojaksolla, johon kuuluu useita näytteenottokierroksia.

Tulevissa tutkimuksissa on hyvä huomioida paremmin valuma-alueiden maaperä ja topografia, sillä aiempien tutkimuksien perusteella ne vaikuttavat osaltaan vedenlaatuun. Kokonaiskuormituksen määrittämiseksi on tutkittava kokonaismetallipitoisuuksia eli huomioitava metalleista myös partikkeleihin sitoutunut osuus, vaikka se ei ole yhtä akuutisti vaarallista kuin liukoinen osuus. Jatkossa toivottavasti huomioidaan lisäksi sadeajan metallipi-

toisuudet, jotka voivat olla moninkertaisia pohjavirtaaman pitoisuuksiin nähden. Niiden näytteenotto on kuitenkin kuivan kauden näytteenottoa haastavampaa ajallisten vaihteluiden suuruuden sekä vertailun vaikeuden vuoksi. Tutkimusten avulla ehkäisevät sekä vedenlaatua parantavat toimet saadaan kohdistettua tehokkaasti valuma-alueilla ja vedenlaatu pysyy hyvänä, vaikka kaupunkivesien kasvavat metallipitoisuudet ovat yksi nykyajan suurista uhista ympäristölle.



## 8 Kiitokset

Kiitän Maa- ja metsäteknikan tuki ry:tä apurahasta tutkimukselleni. Lisäksi haluan kiittää ohjaajaani Olli Ruthia kaikesta avusta aiheen hankinnasta käsikirjoituksen kommentointiin. Maija Takalta olen saanut paljon neuvoja ja häneltä myös tähän tutkimukseen käytetty vedenlaatuaineisto on peräisin.

Suurin osa tutkielman tekstistä syntyi Lammin biologisella asemalla vietetyn viikon aikana. Nautin siellä äärettömän ystävällisestä ja huolehtivasta kohtelusta. Viikon mahdollistivat niin apuraha kuin joustavat työpaikkani.

Tämän tutkielman tekeminen on ollut samalla luopumista opiskelupaikasta, joka on monella tapaa auttanut minua eteenpäin elämässäni. Kiitokset teille lähimmäiseni ja ystäväni tuesta matkan varrella sekä erityiskiitos rakkaalle miehelleni, joka ei antanut minun hellittää ennen kuin kaikki oikeasti oli valmista.

## 9 Lähteet

- Ahponen, H. (2005). Luonnonmukaisten hulevedenkäsittelymenetelmien ja aluesuunnittelun keinoin kohti parempaa taajamahydrologiaa. *Teoksessa*: Vakkilainen, R., J. Kotola & J. Numminen (2005; toim.). Rakennetun ympäristön valumavedet ja niiden hallinta, 64–77. *Suomen ympäristö 776*. Ympäristöministeriö, Helsinki.
- Akaike, H. (1974). A New Look at the Statistical Model Identification. *IEEE Transactions on Automatic Control* 19, 716–723.
- Arnell, N. (2005). *Hydrology and global environmental change*. Understanding global environmental change. 346 s. Pearson education Ltd, New Jersey.
- Arnold, C. L. & C. J. Gibbons (1996). Impervious surface coverage: The emergence of a key environmental indicator. *Journal of the American Planning Association* 62: 2, 243–258.
- Berndtsson, J. C. (2014). Storm water quality of first flush urban runoff in relation to different traffic characteristics. *Urban Water Journal* 11: 4, 284–296.
- Brabec, E., S. Schulte & P. L. Richards (2002). Impervious Surfaces and Water Quality: A Review of Current Literature and Its Implications for Watershed Planning. *Journal of Planning Literature* 16: 4, 499–514.
- Chanpiwat, P. & S. Sthiannopkao (2014). Status of metal levels and their potential sources of contamination in Southeast Asian rivers. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 220–233.
- Charkhabi, A. H., M. Sakizadeh & G. Rafiee (2005). Seasonal Fluctuation in Heavy Metal Pollution in Iran's Siahroud River: A Preliminary Study. *Environmental Science and Pollution Research* 12: 5, 264–270.
- Das, B., R. Nordin & A. Mazumder (2009). Watershed land use as a determinant of metal concentrations in freshwater systems. *Environmental Geochemistry and Health* 31: 595–607.
- Davis, A. P., M. Shokouhian & S. Ni (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44: 997–1009.
- EEA (2015). *Imperviousness 2012*. European Environment Agency, Kööpenhamina.
- Elbaz-Poulichet, F., J.-L. Seidel, C. Casiot & M.-H. Tusseau-Vuillemin (2006). Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of the Total Environment* 367, 278–287.

- Eneji, I. S., R. Sha'ato & R. A. Annune (2012). An assessment of heavy metals loading in River Benue in the Makurdi Metropolitan Area in Central Nigeria. *Environmental Monitoring Assessment* 184, 201–207.
- EPA Science Vocabulary (2013). United States Environmental Protection Agency. <[https://iaspub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/home.do](https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/home.do)> 18.9.2015.
- Esralew, R.A., W. J. Andrews & S. J. Smith (2011). Evaluation and trends of land cover, streamflow, and water quality in the North Canadian River Basin near Oklahoma City, Oklahoma, 1968–2009: U.S. *Geological Survey Scientific Investigations Report* 2011–5117. 97 s.
- FISRWG = The Federal Interagency Stream Restoration Working Group (1998). *Stream Corridor Restoration: Principles, Processes, and Practices* 10.
- GeoTIETO (2006). Geologian tutkimuskeskus. <<http://geotieto.gtk.fi/>> 8.9.2015.
- Goonetilleke, A. & E. C. Thomas (2003). *Water quality impacts of urbanisation: Evaluation of current research*. Technical Report, Centre for Built Environment and Engineering Research, Faculty of Built Environment and Engineering.
- Hall, M. J. (1984). *Urban hydrology*. 299 s. Elsevier applied science publishers, Belfast.
- Hayzoun, H., C. Garnier, G. Durrieu, V. Lenoble, C. Le Poupon, B. Angeletti, A. Ouammou & S. Mounier (2015). Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of the Total Environment* 502, 296–308.
- Horner, R. R., D. B. Booth, A. Azous & C. W. May (1997). Watershed determinants of ecosystem functioning. *Teoksessa: Roesner, L. A. (1997; toim.) Effects of watershed development and management on aquatic ecosystems*. American Society of Civil Engineers, New York.
- HSY (2013). *SeutuCD'13: Rakennuskohtainen asukasmäärä -aineisto*. Helsingin seudun ympäristöpalvelut, Helsinki.
- Ilmastokatsaus (2013). Ilmastokatsaus 8/2013. Ilmatieteen laitos. <<http://ilmatieteenlaitos.fi/ilmastokatsaus-lehti>> 8.9.2015.
- Ilmasto-opas (2013). Uusimaa – merellisen ilmaston maakunta. <<https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/suomen-muuttuva-ilmasto/-/artikkeli/08848977-fd1a-4e85-8389-7ecf3ca7de7d/uusimaa-merellisen-ilmaston-maakunta.html>> 8.9.2015

- ISO 17294-1 (2004). Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 1: General guidelines. 36 s. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 17294-2 (2003). Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements. 25 s. International Organization for Standardization, Geneva.
- Kamjunke, N., O. Büttner, C. G. Jäger, H. Marcus, W. von Tümpling, S. Halbedel, H. Norf, M. Brauns, M. Baborowski, R. Wild, D. Borchardt & M. Weitere (2013). Biogeochemical patterns in a river network along a land use gradient. *Environmental Monitoring Assessment* 185, 9221–9236.
- Kang, J.-H., S. W. Lee, K. H. Cho, S. J. Ki, S. M. Cha & J. H. Kim (2010). Linking land-use type and stream water quality using spatial data of fecal indicator bacteria and heavy metals in the Yeongsan river basin. *Water Research* 44, 4143–4157.
- Kansal, A., N. A. Siddiqui & A. Gautam (2013). Assessment of heavy metals and their interrelationships with some physicochemical parameters in eco-efficient rivers of Himalayan region. *Environmental Monitoring Assessment* 185, 2553–2563.
- Khatri, N. & S. Tyagi (2015). Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science* 8:1, 23–39.
- Kotola, J. & J. Nurminen (2003). Kaupunkialueiden hydrologia - valunnan ja ainehuuhtouman muodostuminen rakennetuilla alueilla, osa 2: koealue tutkimus. *Teknillisen korkeakoulun vesitalouden ja vesirakennuksen julkaisuja* 8. 203 s.
- Kotola, J. & J. Nurminen (2005). Kaupunkirakentamisen hydrologiset vaikutukset. *Teoksessa*: Vakkilainen, R., J. Kotola & J. Numminen (2005; toim.). Rakennetun ympäristön valumavedet ja niiden hallinta, 12–31. *Suomen ympäristö 776*. Ympäristöministeriö, Helsinki.
- Kuusisto-Hjort, P. & J. Hjort (2013). Land use impacts on trace metal concentrations of suburban stream sediments in the Helsinki region, Finland. *Science of the Total Environment* 456–457, 222–230.
- Kuusisto, P., O. Ruth & M. Tikkanen (2005). Valuma-alueiden kaupungistuminen ja sen vesistövaikutukset. *Teoksessa*: Vakkilainen, R., J. Kotola & J. Numminen (2005; toim.). Rakennetun ympäristön valumavedet ja niiden hallinta, 45–63. *Suomen ympäristö 776*. Ympäristöministeriö, Helsinki.

- Lahermo, P., P. Väänänen, T. Tarvainen & R. Salminen (1996). *Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit*. 149 s. Geologian tutkimuskeskus, Espoo.
- Le Pape, P., S. Ayrault & C. Quantin (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473, 99–110.
- Luoma, S. N. & P. S. Rainbow (2008). *Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management*. 573 s. Cambridge University Press, Cambridge.
- Maanmittauslaitos (2010). *Digitaalinen peruskarttalehtiaineisto 1: 20 000*. Maanmittauslaitos, Helsinki.
- MacNally, R. (2002). Multiple regression and inference in ecology and conservation biology: further comments on identifying important predictor variables. *Biodiversity and Conservation* 11, 1397–1401.
- Mailammi, M. (2014). Maankäytön, päällystetyn pinnan ja asukastiheyden vaikutukset vedenlaatuun urbaanilla alueella. Julkaisematon pro gradu –tutkielma. Helsingin yliopiston geotieteiden ja maantieteen laitos, Helsinki.
- Markich, S. J. & P. L. Brown (1998). Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia. *The Science of the Total Environment* 217, 201–230.
- May, D. B. & M. Sivakumar (2009). Prediction of heavy metal concentrations in urban stormwater. *Water and Environment Journal* 23, 247–254.
- Mosley, L. M & B. M. Peake (2001). Partitioning of metals (Fe, Pb, Cu, Zn) in urban runoff from the Kaikorai Valley, Dunedin, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 35: 3, 615–624.
- Oksanen, J. (2003). *R: Opas ekologeille*. 68 s. Biologian laitos, Oulun yliopisto.
- Peters, N. E. (2009). Effects of urbanization on stream water quality in the city of Atlanta, Georgia, USA. *Hydrological Processes* 23, 2860–2878.
- Pip E. (2005) Surface water quality in Manitoba with respect to six chemical parameters, water body and sediment type and land use. *Aquatic Ecosystem Health & Management* 8: 2, 195–207.
- Pirinen, P. & J. Kersalo (2009; toim.). Suomen maakuntien ilmasto. *Raportteja* 2009: 8. Ilmatieteen laitos, Helsinki.

- Pirinen, P., H. Simola, J. Aalto, J.-P. Kaukoranta, P. Karlsson & R. Ruuhela (2012). Tilastoja Suomen ilmastosta. *Raportteja* 2012: 1. Ilmatieteen laitos, Helsinki.
- R Core Team (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <<http://www.R-project.org/>>.
- Ruth, O. (2004). Kaupunkipurojen hydrogeografia kolmen esimerkkivaluma-alueen kuvastamana Helsingissä. *Helsingin yliopiston maantieteen laitoksen julkaisuja B* 50. 139 s.
- Schueler, T. R. & H. K. Holland (2000; toim.). *The Practice of Watershed Protection*. 742 s. Center for Watershed Protection, Ellicott City, MD.
- Schueler, T. (2003; toim.). Impacts of Impervious Cover on Aquatic Systems. *Watershed Protection Research Monograph* 1. 142 s. Center for Watershed Protection, Ellicott City, MD.
- SFS-EN 872 (1996). Vedenlaatu. Kiintoaineen määrittäminen. Suodatus lasikuitusuodattimella. 16 s. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.
- Sliva, L. & D. D. Williams (2001). Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Water Research* 35: 14, 3462–3472.
- Stucker, J. D. (2013). *The Effects of Urban Land Use Type on Low Order Stream Geochemistry, Columbus, Ohio*. Master's thesis. The Ohio State University, Geological Sciences.
- SYKE (2005). *CORINE –aineiston maankäyttöluokitus CLC2000*. Suomen ympäristökeskus, Helsinki.
- SYKE (2014). *Digitaalinen CORINE Land Cover 2012 -aineisto*. Suomen ympäristökeskus, Helsinki.
- Tiefenthaler, L. L., E. D. Stein & K. C. Schiff (2008). Watershed and land use-based sources of trace metals in urban storm water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 2, 277–287.
- Vander Laan J. J., C. P. Hawkins, J. R. Olson & R. A. Hill (2013). Linking land use, in-stream stressors, and biological condition to infer causes of regional ecological impairment in streams. *Freshwater Science*, 32: 3, 801–820.
- Vehkalahti, K. (2014). Lineaaristen mallien sovellukset. Sosiaalitieteiden laitos, Helsingin yliopisto. <<http://www.helsinki.fi/~kvehkala/da2/moniste.pdf>> 8.9.2015.
- Walsh, C. & R. MacNally (2003). Hierarchical Partitioning. <<http://cran.r-project.org/>>

- Wang, X. & Z.-Y. Yin (1997). Using GIS to assess the relationship between land use and water quality at a watershed level. *Environment International* 23: 1, 103–114.
- WHO (2011). *Cadmium in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 21 s. World Health Organization, Geneve.
- Wilson, C. & Q. Weng (2010). Assessing Surface Water Quality and Its Relation with Urban Land Cover Changes in the Lake Calumet Area, Greater Chicago. *Environmental Management* 45, 1096–1111.
- Yu, S., G. B. Yu, Y. Liu, G. L. Li, S. Feng, S. C. Wu & M. H. Wong (2012). Urbanization impairs surface water quality: Eutrophication and metal stress in the Grand Canal of China. *River Research and Applications* 28, 1135–1148.
- Yu, S., Q. Wu, Q. Li, J. Gao, Q. Lin, J. Ma, Q. Xu & S. Wu (2014). Anthropogenic land uses elevate metal levels in stream water in an urbanizing watershed. *Science of the Total Environment* 488–489, 61–69.

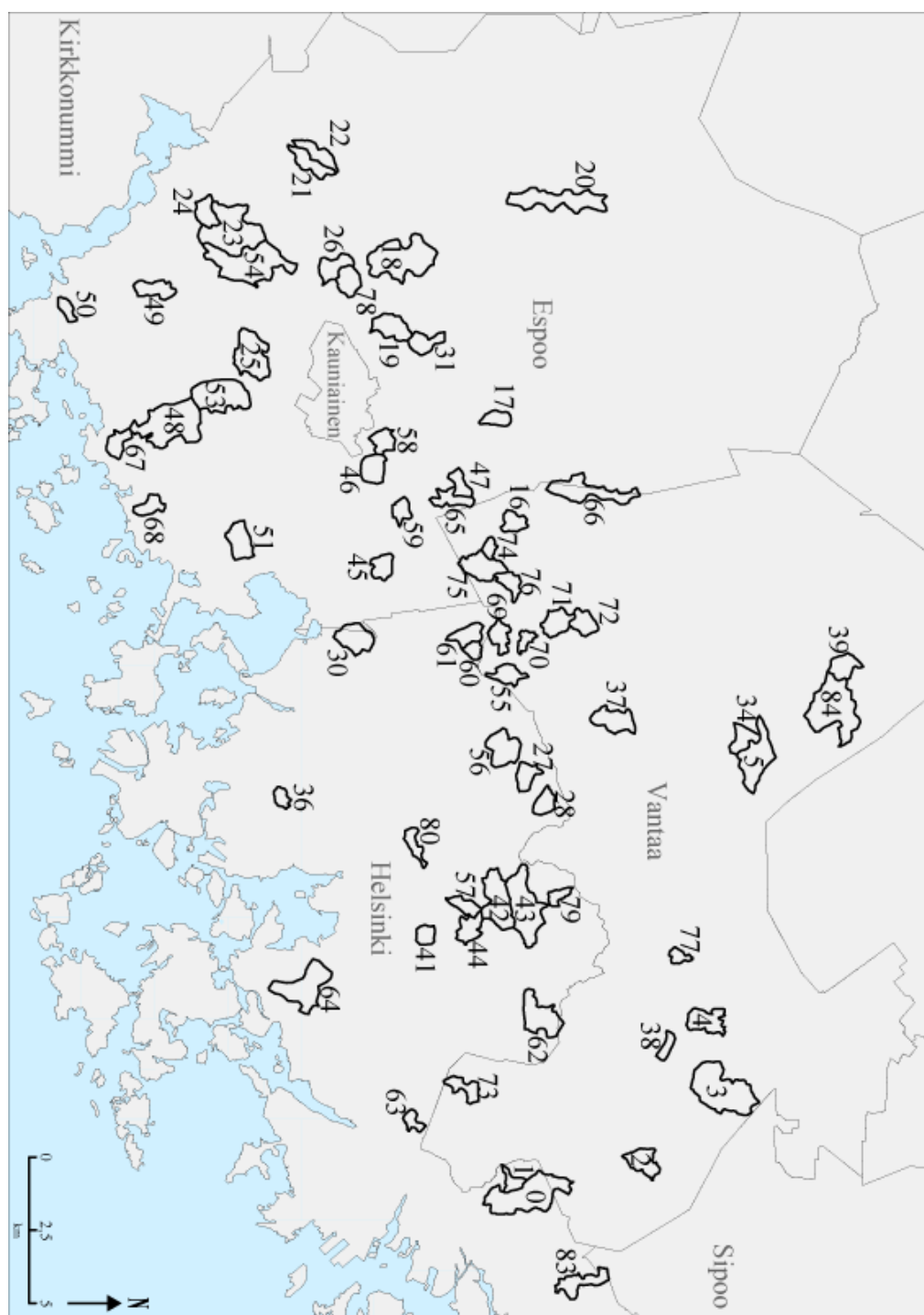
## Liitteet

LIITE 1. Valuma-alueiden tunnukset, nimet, pinta-alat ja sijainnit Helsingin seudulla.

id	Nimi	Pinta-ala (km <sup>2</sup> )
0	Helsinki Itäsalmi	1,94
1	Helsinki Itäsalmi	0,28
2	Vantaa Kuninkaanmäki	0,61
3	Vantaa Päiväkumpu	2,05
4	Vantaa Koivukylä	0,70
5	Vantaa Viinikkala	1,24
16	Vantaa Hämeenkylä	0,38
17	Espoo Vanhakartano	0,34
18	Espoo Karhusuo	1,91
19	Espoo Högnäs	0,69
20	Espoo Nuuksio	1,41
21	Espoo Espoonkartano	0,56
22	Espoo Espoonkartano	0,50
23	Espoo Vanttila	2,00
24	Espoo Vanttila	0,47
25	Espoo Kuurinniitty	1,20
26	Espoo Espoon keskus	0,54
27	Helsinki Haltiala	0,43
28	Helsinki Haltiala	0,39
30	Helsinki Pajamäki	0,77
31	Espoo Högnäs	0,48
34	Vantaa Viinikkala	0,47
36	Helsinki Itä-Pasila	0,23
37	Vantaa Ylästö	0,74
38	Vantaa Hakkila	0,24
39	Vantaa Seutula	0,53
41	Helsinki Pihlajamäki	0,30
42	Helsinki Tapaninkylä	1,21
43	Helsinki Tapaninkylä	1,64
44	Helsinki Malmi	0,50
45	Espoo Leppävaara	0,42
46	Espoo Viherlaakso	0,57
47	Espoo Laaksolahti	0,35

id	Nimi	Pinta-ala (km <sup>2</sup> )
48	Espoo Matinkylä	2,02
49	Espoo Nöykkiö	0,52
50	Espoo Soukka	0,25
51	Espoo Otaniemi	0,67
53	Espoo Henttaa	1,42
54	Espoo Latokaski	2,08
55	Vantaa Kaivoksela	0,45
56	Helsinki Paloheinä	0,84
57	Helsinki Pukinmäki	0,35
58	Espoo Viherlaakso	0,42
59	Espoo Karakallio	0,32
60	Helsinki Malminkartano	0,23
61	Helsinki Malminkartano	0,47
62	Helsinki Puistola	1,02
63	Helsinki Mellunkylä	0,25
64	Helsinki Herttoniemi	1,39
65	Espoo Laaksolahti	0,46
66	Vantaa Askisto	1,15
67	Espoo Matinkylä	0,42
68	Espoo Haukilahti	0,37
69	Vantaa Myyrmäki	0,45
70	Vantaa Myyrmäki	0,23
71	Vantaa Myyrmäki	0,57
72	Vantaa Martinlaakso	0,47
73	Helsinki Mellunkylä	0,43
74	Vantaa Hämeenkylä	0,20
75	Espoo Lintuvaara	0,82
76	Vantaa Vapaala	0,38
77	Vantaa Simonkylä	0,21
78	Espoo Karvasmäki	0,53
79	Helsinki Siltamäki	0,24
80	Helsinki Oulunkylä	0,33
81	Kirkkonummi Lapinkylä	0,47
83	Helsinki Itäsalmi	0,66
84	Vantaa Seutula	2,03





LIITE 2 . CORINE-aineiston maankäyttöluokitus CLC2000 (SYKE 2005).

1 RAKENNETUT ALUEET

- 1.1 Asuinalueet
  - 1.1.1 Tiiviisti rakennetut asuinalueet
  - 1.1.2 Väljästi rakennetut asuinalueet
- 1.2 Teollisuuden, palveluiden ja liikenteen alueet
  - 1.2.1 Teollisuuden ja palveluiden alueet
  - 1.2.2 Liikennealueet
  - 1.2.3 Satama-alueet
  - 1.2.4 Lentokenttäalueet
- 1.3 Maa-aineisten ottoalueet, kaatopaikat ja rakennustyöalueet
  - 1.3.1 Maa-aineisten ottoalueet
  - 1.3.2 Kaatopaikat
  - 1.3.3 Rakennustyöalueet
- 1.4. Virkistys- ja vapaa-ajan toiminta-alueet
  - 1.4.1 Taajamien viheralueet ja puistot
  - 1.4.2 Urheilu- ja vapaa-ajan toiminta-alueet

2 MAATALOUSALUEET

- 2.1 Peltomaat
  - 2.1.1 Pellot
  - 2.1.2 Keinokastellut pellot
  - 2.1.3 Riisipellot
- 2.2 Puu- ja pensasviljelmät
  - 2.2.1 Viinitarhat
  - 2.2.2 Hedelmäpuu- ja marjapensasviljelmät
  - 2.2.3 Oliivipuuviljelmät
- 2.3 Laidunmaat
  - 2.3.1 Laidunmaat
- 2.4 Heterogeeniset maatalousvaltaiset alueet
  - 2.4.1 Yhdistelmäviljelmät
  - 2.4.2 Peltojen ja niittyjen muodostama mosaikki
  - 2.4.3 Pienipiirteinen maatalousmosaiikki
  - 2.4.4 Puustoiset pelto- ja laidunmaat

3. METSÄT SEKÄ AVOIMET KANKAAT ja KALLIOMAAT

- 3.1 Sulkeutuneet metsät
  - 3.1.1 Lehtimetsät
  - 3.1.2 Havumetsät
  - 3.1.3 Sekametsät
- 3.2 Harvapuustoiset metsät, pensastot sekä avoimet kankaat
  - 3.2.1 Luonnonniityt
  - 3.2.2 Varvikot ja nummet
  - 3.2.3 Nahkealehtisen kasvillisuuden alueet
  - 3.2.4 Harvapuustoiset alueet
- 3.3 Avoimet kankaat ja kalliomaat
  - 3.3.1 Rantahietikot ja dyynialueet
  - 3.3.2 Kalliomaat
  - 3.3.3 Niukkakasvustoiset kangasmaat
  - 3.3.4 Paloalueet
  - 3.3.5 Jäätiköt ja pysyvän lumen alueet

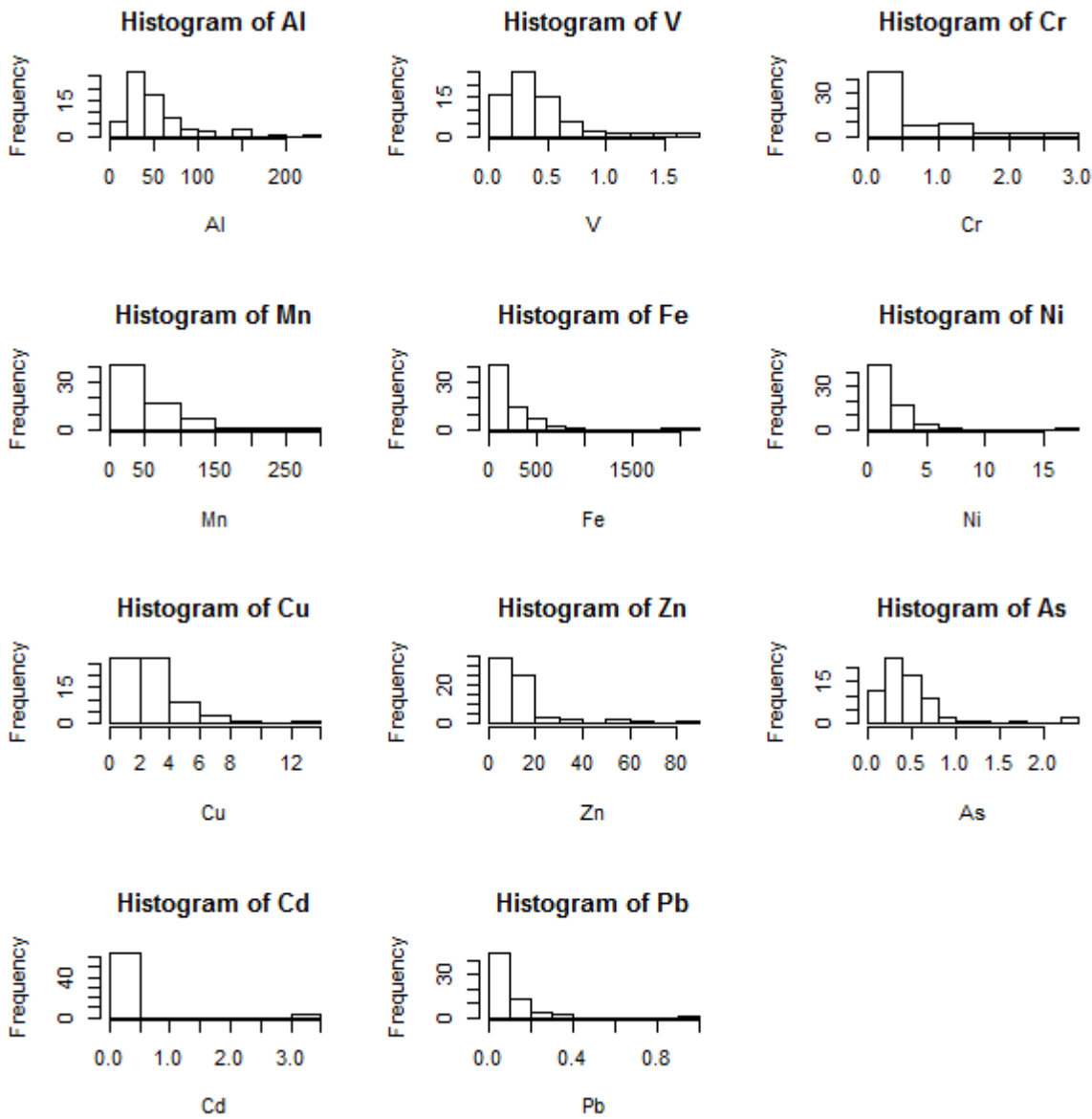
4. KOSTEIKOT JA AVOIMET SUOT

- 4.1 Sisämaan kosteikot ja avosuot
  - 4.1.1 Sisämaan kosteikot
  - 4.1.2 Avosuot
- 4.2 Rannikon kosteikot
  - 4.2.1 Merenrantakosteikot
  - 4.2.2 Merenrannan suolamaat
  - 4.2.3 Vuorovesialueet

5. VESIALUEET

- 5.1 Sisävedet
  - 5.1.1 Joet
  - 5.1.2 Järvet
- 5.2 Merivedet
  - 5.2.1 Rannikon laguunit
  - 5.2.2 Jokisuistot
  - 5.2.3 Meri

LIITE 3. Metallipitoisuuksien jakaumat.



LIITE 4. Ympäristömuuttujien Spearmanin korrelaatiokertoimet. Punaisella tekstillä on merkitty kahden muuttujan väliset korrelaatiokertoimet, jotka ovat  $> |0,7|$ . Merkityt muuttujat suljettiin multikollineaarisuuden vuoksi monimuuttujamalleista, sillä niiden väliset vahvat korrelaatiokertoimet olisivat vaikuttaneet vääristäen mallin tuloksiin.

	Asukas- tiheys	TIA	Metsä	Pelto	Puisto	Liikenne	Teollisuus
Asukastiheys	1,00						
TIA	0,87	1,00					
Metsä	-0,53	-0,66	1,00				
Pelto	-0,72	-0,68	0,33	1,00			
Puisto	0,14	0,09	-0,01	-0,06	1,00		
Liikenne	0,61	0,80	-0,54	-0,48	0,20	1,00	
Teollisuus	0,61	0,80	-0,43	-0,44	0,12	0,59	1,00
Tiivis asutus	0,93	0,81	-0,44	-0,67	0,07	0,52	0,63
Väljä asutus	0,48	0,42	-0,47	-0,43	-0,04	0,35	0,11
Sähkönjohtokyky	0,09	0,31	-0,16	0,02	0,11	0,43	0,33
pH	-0,07	-0,05	0,04	0,12	-0,09	-0,08	0,09
Happipitoisuus (%)	0,01	0,10	-0,01	0,00	0,19	0,24	0,05
Happipitoisuus	-0,18	-0,10	0,19	0,15	0,12	0,06	-0,04
Kiintoainespitoisuus	-0,47	-0,44	0,22	0,37	-0,32	-0,33	-0,34

	Tiivis- asutus	Väljä asutus	Sähkön- johtokyky	pH	Happipitoi- suus (%)	Happi- pitoisuus	Kiintoaines- pitoisuus
Asukastiheys							
TIA							
Metsä							
Pelto							
Puisto							
Liikenne							
Teollisuus							
Tiivis asutus	1,00						
Väljä asutus	0,30	1,00					
Sähkönjohtokyky	0,11	-0,04	1,00				
pH	-0,18	0,16	0,03	1,00			
Happipitoisuus (%)	-0,09	0,13	-0,05	0,11	1,00		
Happipitoisuus	-0,26	-0,06	-0,07	0,31	0,84	1,00	
Kiintoainespitoisuus	-0,45	-0,31	0,01	-0,03	-0,21	-0,04	1,00

LIITE 5. Metallipitoisuuksien ja ympäristömuuttujien Spearmanin korrelaatiokertoimet ja niiden tilastolliset merkitsevyydet ( \*\*\* =  $p < 0,001$ , \*\* =  $p < 0,01$  ja \* =  $p < 0,05$ )

Muuttuja	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni
Asukastiheys	−0,20	0,26 *	0,04	−0,11	−0,05	−0,14
TIA	−0,21	0,23	0,10	−0,18	−0,15	−0,09
Metsä	0,45 ***	−0,13	0,16	0,20	0,19	0,19
Pelto	0,06	−0,27 *	−0,12	0,26 *	0,10	0,21
Puisto	−0,03	0,01	−0,02	0,01	−0,15	0,10
Liikenne	−0,16	0,27 *	0,02	−0,09	−0,18	−0,05
Teollisuus	−0,17	0,05	0,13	−0,18	−0,13	0,00
Tiivis asutus	−0,23	0,20	−0,04	−0,09	0,01	−0,09
Väljä asutus	−0,11	0,13	0,09	−0,12	−0,03	−0,10
Sähkönjohtokyky	−0,07	0,10	0,00	0,17	−0,03	0,33 **
pH	0,01	−0,04	0,08	−0,04	−0,17	−0,10
Happipitoisuus (%)	−0,12	−0,04	−0,15	−0,26 *	−0,25*	−0,17
Happipitoisuus	0,07	−0,10	−0,08	−0,20	−0,22	−0,19
Kiintoaines	0,11	−0,07	0,01	0,11	0,04	0,04

	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Asukastiheys	0,37 **	0,24	0,21	−0,02	−0,16
TIA	0,44 ***	0,24	0,17	−0,04	−0,23
Metsä	−0,15	−0,02	0,01	0,24 *	0,33 **
Pelto	−0,34 **	−0,15	−0,22	0,00	0,04
Puisto	0,26 *	0,04	0,00	−0,23	−0,08
Liikenne	0,42 ***	0,16	0,11	−0,23	−0,19
Teollisuus	0,32 **	0,29 *	0,01	0,04	−0,19
Tiivis asutus	0,32 **	0,19	0,15	0,01	−0,18
Väljä asutus	0,16	0,06	0,19	−0,10	−0,08
Sähkönjohtokyky	0,32 **	−0,05	0,12	0,01	−0,13
pH	−0,18	0,06	0,05	0,01	0,17
Happipitoisuus (%)	0,01	−0,22	−0,21	−0,37 **	−0,18
Happipitoisuus	−0,09	−0,13	−0,18	−0,22	−0,05
Kiintoaines	−0,15	−0,10	−0,13	0,02	0,10

## LIITE 6. Liukoisen alumiinipitoisuuden monimuuttujamalli

```
Call:
glm(formula = Al ~ urbaani + metsa, family = "Gamma")

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.5694  -0.4430  -0.1478   0.1762   1.3016

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  3.109e-02  5.904e-03   5.266 1.68e-06 ***
urbaani     -1.534e-05  5.000e-05  -0.307  0.76001
metsa       -2.317e-04  6.949e-05  -3.335  0.00141 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for Gamma family taken to be 0.3748197)

Null deviance: 33.042  on 67  degrees of freedom
Residual deviance: 24.580  on 65  degrees of freedom
AIC: 643.49

Number of Fisher Scoring iterations: 6

> anova(malli_al, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: Gamma, link: inverse

Response: Al

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid. Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)	
NULL			67	33.042			
urbaani	1	3.8848	66	29.158	10.364	0.0020063	**
metsa	1	4.5778	65	24.580	12.213	0.0008598	***

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

## LIITE 7. Liukoisen kromipitoisuuden monimuuttujamalli

```
Call:
glm(formula = log(Cr) ~ pelto + I(pelto^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.0170  -0.4454  -0.1125   0.5474   1.7351

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -0.7715983   0.1199073   -6.435 1.71e-08 ***
pelto        0.0223130   0.0145102    1.538  0.1290
I(pelto^2)   -0.0005460   0.0002134   -2.559  0.0129 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 0.6453987)

    Null deviance: 50.441  on 67  degrees of freedom
Residual deviance: 41.951  on 65  degrees of freedom
AIC: 168.13

Number of Fisher Scoring iterations: 2

> anova(malli_cr, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity
Response: log(Cr)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid.	Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)
NULL				67	50.441		
pelto	1	4.2654		66	46.176	6.6089	0.01245 *
I(pelto^2)	1	4.2248		65	41.951	6.5460	0.01285 *

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

## LIITE 8. Liukoisen rautapitoisuuden monimuuttujamalli

```
Call:
glm(formula = log(Fe) ~ Oxyg_Perc + I(Oxyg_Perc^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-4.2090  -0.5381   0.1885   0.7944   1.5823

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  6.439e+00  5.085e-01  12.663  < 2e-16 ***
Oxyg_Perc    -2.873e-02  9.306e-03  -3.087  0.00297 **
I(Oxyg_Perc^2)  9.005e-05  3.649e-05   2.468  0.01624 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 1.466211)

    Null deviance: 109.762  on 67  degrees of freedom
Residual deviance:  95.304  on 65  degrees of freedom
AIC: 223.93

Number of Fisher Scoring iterations: 2

> anova(malli_fe, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity
Response: log(Fe)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid. Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)
NULL			67	109.762		
Oxyg_Perc	1	5.5294	66	104.232	3.7712	0.05648 .
I(Oxyg_Perc^2)	1	8.9287	65	95.304	6.0897	0.01624 *

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```



## LIITE 9. Liukoisen nikkelpitoisuuden monimuuttujamalli

```
Call:
glm(formula = log(Ni) ~ metsa + I(metsa^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.92721  -0.44759   0.07407   0.45809   2.02760

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -0.2954731   0.3304368  -0.894   0.3745
metsa        0.0374466   0.0161155   2.324   0.0233 *
I(metsa^2)   -0.0003263   0.0001544  -2.114   0.0384 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 0.7117088)

    Null deviance: 50.344  on 67  degrees of freedom
Residual deviance: 46.261  on 65  degrees of freedom
AIC: 174.78

Number of Fisher Scoring iterations: 2

> anova(malli_ni, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity
Response: log(Ni)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid.	Df	Resid.	Dev	F	Pr(>F)
NULL				67		50.344		
metsa	1	0.9042		66	49.440	1.2704	0.2638	
I(metsa^2)	1	3.1792		65	46.261	4.4670	0.0384	*

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

# LIITE 10. Liukoisen kuparipitoisuuden monimuuttujamalli

```
Call:
glm(formula = log(Cu) ~ urbaani + pelto + I(pelto^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-4.2738  -0.3105   0.0889   0.4913   1.6912

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.2365662   0.2759103   0.857 0.394422
urbaani      0.0071533   0.0031181   2.294 0.025073 *
pelto       0.0434698   0.0194900   2.230 0.029237 *
I(pelto^2)  -0.0009706   0.0002669  -3.636 0.000553 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 0.8983418)

Null deviance: 90.088  on 67  degrees of freedom
Residual deviance: 57.494  on 64  degrees of freedom
AIC: 191.56

Number of Fisher Scoring iterations: 2
> anova(malli_cu, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity

Response: log(Cu)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid. Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)
NULL			67	90.088		
urbaani	1	10.222	66	79.866	11.379	0.0012649 **
pelto	1	10.493	65	69.373	11.681	0.0011028 **
I(pelto^2)	1	11.879	64	57.494	13.223	0.0005529 ***

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

# LIITE 11. Liukoisen sinkkipitoisuuden monimuuttujamalli

```

Call:
glm(formula = log(Zn) ~ urbaani + pelto + I(pelto^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.7760  -0.3270   0.1162   0.4731   2.0190

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.6713848  0.2783830   6.004 9.98e-08 ***
urbaani       0.0063677  0.0031460   2.024  0.04714 *
pelto        0.0622506  0.0196647   3.166  0.00237 **
I(pelto^2)   -0.0011176  0.0002693  -4.150  0.00010 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 0.914516)

Null deviance: 82.179  on 67  degrees of freedom
Residual deviance: 58.529  on 64  degrees of freedom
AIC: 192.78

Number of Fisher Scoring iterations: 2
> anova(malli_zn, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity
Response: log(Zn)

Terms added sequentially (first to last)

      Df Deviance Resid. Df Resid. Dev      F    Pr(>F)
NULL                    67      82.179
urbaani    1    3.8446     66    78.334  4.2039 0.0444306 *
pelto      1    4.0567     65    74.278  4.4358 0.0391192 *
I(pelto^2) 1   15.7486     64    58.529 17.2207 0.0001001 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

## LIITE 12. Liukoisen arseenipitoisuuden monimuuttujamalli

```
glm(formula = log(As) ~ TSS_mgl + I(TSS_mgl^2))

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-3.5213  -0.3289   0.0764   0.4194   1.6840

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -8.065e-01  1.273e-01  -6.338 2.66e-08 ***
TSS_mgl      -1.132e-02  4.067e-03  -2.783 0.00707 **
I(TSS_mgl^2)  1.121e-05  3.768e-06   2.975 0.00413 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 0.6559692)

    Null deviance: 48.166  on 66  degrees of freedom
Residual deviance: 41.982  on 64  degrees of freedom
(1 observation deleted due to missingness)
AIC: 166.82

Number of Fisher Scoring iterations: 2

> anova(malli_as, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity

Response: log(As)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid. Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)
NULL			66	48.166		
TSS_mgl	1	0.3787	65	47.787	0.5773	0.450150
I(TSS_mgl^2)	1	5.8050	64	41.982	8.8495	0.004132 **

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

### LIITE 13. Liukoisen lyijypitoisuuden monimuuttujamalli

```
glm(formula = log(Pb) ~ metsa + TSS_mgl)

Deviance Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.9124  -0.7938   0.1462   0.9040   2.4471

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -3.865210   0.256954  -15.042  < 2e-16 ***
metsa         0.015695   0.005475   2.867   0.00569 **
TSS_mgl       0.002264   0.001052   2.152   0.03536 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for gaussian family taken to be 1.256271)

Null deviance: 95.321  on 63  degrees of freedom
Residual deviance: 76.633  on 61  degrees of freedom
(4 observations deleted due to missingness)
AIC: 201.15

Number of Fisher Scoring iterations: 2

> anova(malli_pb, test="F")
Analysis of Deviance Table

Model: gaussian, link: identity

Response: log(Pb)

Terms added sequentially (first to last)
```

	Df	Deviance	Resid. Df	Resid. Dev	F	Pr(>F)
NULL			63	95.321		
metsa	1	12.8703	62	82.451	10.2449	0.002177 **
TSS_mgl	1	5.8183	61	76.633	4.6314	0.035358 *

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```